Shriver & Atkins

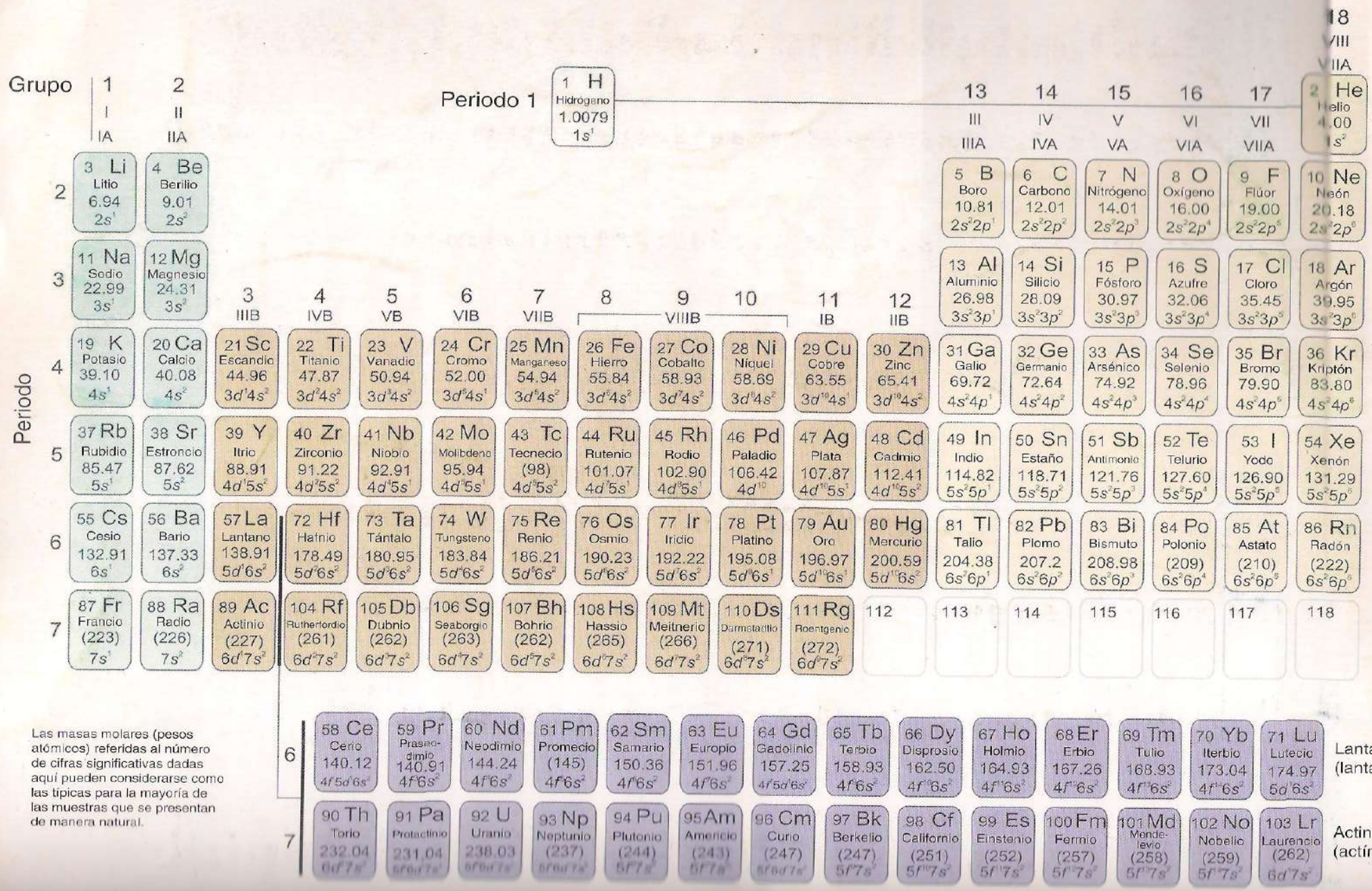
Química inorgánica

Cuarta edición

Atkins • Overton • Rourke
Weller • Armstrong

Mc Graw Hill

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS



Las masas molares (pesos atómicos) referidas al número de cifras significativas dadas aquí pueden considerarse como las típicas para la mayoría de las muestras que se presentan de manera natural.

Los elementos

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa molar/ (g mol^{-1})
Actinio	Ac	89	227
Aluminio	Al	13	26.98
Americio	Am	95	243
Antimonio	Sb	51	121.76
Argón	Ar	18	39.95
Arsénico	Ass	33	74.92
Astato	At	85	210
Azufre	S	16	32.06
Bario	Ba	56	137.33
Berkelio	Bk	97	247
Berilio	Be	4	9.01
Bismuto	Bi	83	208.98
Bohrio	Bh	107	264
Boro	B	5	10.81
Bromo	Br	35	79.90
Cadmio	Cd	48	112.41
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	251
Carbono	C	6	12.01
Cerio	Ce	58	140.12
Cesio	Cs	55	132.91
Cloro	Cl	17	35.45
Cobalto	Co	27	58.93
Cobre	Cu	29	63.55
Criptón	Kr	36	83.80
Cromo	Cr	24	52.00
Curio	Cm	96	247
Darmstadtio	Ds	110	271
Disprosio	Dy	66	162.50
Dubnio	Db	105	262
Einstenio	Es	99	252
Erbio	Er	68	167.27
Escandio	Sc	21	44.96
Estaño	Sn	50	118.71
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	151.96
Fermio	Fm	100	257
Flúor	F	9	19.00
Fósforo	P	15	30.97
Francio	Fr	87	223
Gadolinio	Gd	64	157.25
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.64
Hafnio	Hf	72	178.49
Hassio	Hs	108	269
Helio	He	2	4.00
Hidrógeno	H	1	1.008
Hierro	Fe	26	55.84
Holmio	Ho	67	164.93
Indio	In	49	114.82
Iridio	Ir	77	192.22
Iterbio	Yb	70	173.04
Itrio	Y	39	88.91
Lantano	La	57	138.91
Laurencio	Lr	103	262
Litio	Li	3	6.94

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa molar/ (g mol^{-1})
Lutecio	Lu	71	174.97
Magnesio	Mg	12	24.31
Manganeso	Mn	25	54.94
Meitnerio	Mt	109	268
Mendelevio	Md	101	258
Mercurio	Hg	80	200.59
Molibdeno	Mo	42	95.94
Neodimio	Nd	60	144.24
Neón	Ne	10	20.18
Neptunio	Np	93	237
Níquel	Ni	28	58.69
Niobio	Nb	41	92.91
Nitrógeno	N	7	14.01
Nobelio	No	102	259
Oro	Au	79	196.97
Osmio	Os	76	190.23
Oxígeno	O	8	16.00
Paladio	Pd	46	106.42
Plata	Ag	47	107.87
Platino	Pt	78	195.08
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	244
Polonio	Po	84	209
Potasio	K	19	39.10
Praseodimio	Pr	59	140.91
Proactinio	Pa	91	231.04
Prometio	Pm	61	145
Radio	Ra	88	226
Radón	Rn	86	222
Renio	Re	75	186.21
Rodio	Rh	45	102.91
Roentgenio	Rg	111	272
Rubidio	Rb	37	85.47
Rutenio	Ru	44	101.07
Rutherfordio	Rf	104	261
Samario	Sm	62	150.36
Seaborgio	Sg	106	266
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.09
Sodio	Na	11	22.99
Talio	Tl	81	204.38
Tántalo	Ta	73	180.95
Tecnecio	Tc	43	98
Telurio	Te	52	127.60
Terbio	Tb	65	158.93
Titanio	Ti	22	47.87
Torio	Th	90	232.04
Tulio	Tm	69	168.93
Tungsteno	W	74	183.84
Uranio	U	92	238.03
Vanadio	V	23	50.94
Xenón	Xe	54	131.29
Yodo	I	53	126.90
Zinc	Zn	30	65.41
Zirconio	Zr	40	91.22

YUM 00323

SHRIVER & ATKINS

QUÍMICA INORGÁNICA

SHRIVER & ATKINS

Química inorgánica

CUARTA EDICIÓN

Peter Atkins

Tina Overton

Jonathan Rourke

Mark Weller

Fraser Armstrong

Traducción técnica:

Emilio Sordo Zabay

Universidad Autónoma Metropolitana

Iztapalapa

Revisión técnica:

Rodolfo Álvarez Manzo

Universidad Nacional Autónoma de México

Universidad Iberoamericana

Oralia Orduño Fragoza

Departamento de Ciencias Químico Biológicas

Universidad de Sonora

MÉXICO • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MADRID • NUEVA YORK
SAN JUAN • SANTIAGO • SÃO PAULO • AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • SAN LUIS • SIDNEY • TORONTO

Director Higher Education: Miguel Ángel Toledo Castellanos
Director editorial: Ricardo A. del Bosque Alayón
Editor sponsor: Pablo E. Roig Vázquez
Editora de desarrollo: Lorena Campa Rojas
Supervisor de producción: Zeferino García García

Traducción: José Fábregas Puig
Jimena Saucedo Zugazagoitia

SHRIVER & ATKINS, QUÍMICA INORGÁNICA
Cuarta edición

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra,
por cualquier medio, sin la autorización escrita del editor.

McGraw-Hill Interamericana

DERECHOS RESERVADOS © 2008 respecto a la primera edición en español por
McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
A Subsidiary of ***The McGraw-Hill*** *Companies, Inc.*

Edificio Punta Santa Fe
Prolongación Paseo de la Reforma 1015, Torre A
Piso 17, Colonia Desarrollo Santa Fe,
Delegación Álvaro Obregón
C.P. 01376, México, D. F.
Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736

ISBN-10: 970-10-6531-X
ISBN-13: 978-970-10-6531-0

Traducido de la cuarta edición en inglés de la obra SHRIVER & ATKINS, INORGANIC CHEMISTRY, by Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller and Fraser Armstrong. Copyright © 2006 by Oxford University Press. All rights reserved.
ISBN-13 de la edición en inglés: 978-0-19-926463-6
ISBN-10 de la edición en inglés: 0-19-926463-5

1234567890 09765432108

Impreso en China *Printed in China*
Impreso por CTPS *Printed by CTPS*

The ***McGraw-Hill*** *Companies*

Prefacio

Nuestro propósito es brindar una introducción amplia y contemporánea a la diversa y fascinante disciplina de la química inorgánica, la cual estudia las propiedades de todos los elementos de la tabla periódica. Estos elementos van desde los metales altamente reactivos, como el sodio, hasta los metales nobles, como el oro. Los no metales incluyen sólidos, líquidos y gases que oscilan entre el fluoruro —que es un agente oxidante muy agresivo— y los gases no reactivos, como el helio. Aunque esta variedad y diversidad son características de cualquier estudio de química inorgánica, hay patrones y tendencias subyacentes que enriquecen y mejoran nuestra comprensión de la disciplina. Estas tendencias en la reactividad, la estructura y las propiedades de los elementos y sus compuestos proporcionan un panorama de la tabla periódica y brindan los fundamentos sobre los cuales construir el conocimiento.

Los compuestos inorgánicos varían desde los sólidos iónicos, que pueden describirse mediante aplicaciones simples de la electrostática clásica, hasta los compuestos y metales covalentes, que se describen mejor por medio de modelos que tienen su origen en la mecánica cuántica. Podemos racionalizar e interpretar las propiedades de la mayoría de los compuestos orgánicos usando modelos cualitativos que se basan en la mecánica cuántica, por ejemplo los orbitales atómicos y su uso para formar orbitales moleculares. El texto tomará como punto de partida los modelos semejantes de enlace cualitativo que ya deben ser familiares por los cursos introductorios de química. Aunque los modelos cuantitativos de enlace y reactividad clarifican y sistematizan el tema, la química inorgánica es, en esencia, un tema experimental. Constantemente se exploran nuevas áreas de la química inorgánica y continuamente se sintetizan e identifican nuevos compuestos, a menudo inusuales. Las nuevas síntesis inorgánicas siguen enriqueciendo el campo con compuestos que nos brindan nuevas perspectivas sobre la estructura, el enlace y la reactividad.

La química inorgánica tiene un impacto considerable en nuestra vida diaria y en otras disciplinas científicas; la industria química depende en buena medida de ella. La química inorgánica es esencial para la formulación y mejora de materiales modernos como catalizadores, semiconductores, dispositivos ópticos, superconductores y materiales de cerámica avanzados. El impacto ambiental y biológico de la química inorgánica también es muy amplio. Los temas actuales en la química industrial, biológica y ambiental se mencionan a lo largo del libro y se desarrollan con mayor amplitud en los últimos capítulos.

En esta nueva edición refinamos la presentación, la organización y la representación visual. La mayor parte del libro se reescribió y hay una buena cantidad de material completamente nuevo. Escribimos con el alumno en mente; agregamos nuevas características pedagógicas y mejoramos otras.

Los temas de la parte 1, *Fundamentos*, se reescribieron en su mayor parte para hacerlos más accesibles al lector; los tratamientos más matemáticos van acompañados de una explicación más cualitativa. Hay un capítulo totalmente nuevo sobre técnicas en química inorgánica que constituye una herramienta útil para la aplicación de los métodos espectroscópicos y asociados por el químico inorgánico que emplea para probar las estructuras de moléculas inorgánicas.

La parte 2, *Los elementos y sus compuestos*, se ha expandido y cada grupo de la tabla periódica tiene ahora su propio capítulo. La sección comienza con el hidrógeno y procede a través de la tabla periódica, empezando por los metales del bloque *s*, pasando por el bloque *p* y terminando con los elementos de los bloques *d* y *f*. Los compuestos organometálicos se trasladaron a esta sección del texto en reconocimiento a su importancia en el estudio de la química inorgánica. Las propiedades químicas de cada grupo de elementos y sus compuestos se describen y enriquecen con descripciones de aplicaciones actuales. Los patrones y tendencias que surgen se actualizan trazando los principios que se introdujeron en la parte 1.

En la parte 3, *Fronteras*, se lleva al lector hacia las fronteras del conocimiento en áreas de la investigación actual. Estos capítulos exploran temas especializados que son de importancia para la industria, los materiales y la biología, e incluyen catálisis, nanomateriales y química bioinorgánica.

Todas las ilustraciones y las estructuras marginales —cerca de 1 500 en total— se han rediseñado y ahora se presentan a todo color. Utilizamos el color de manera sistemática no como un simple decorado, y nos aseguramos de que sirva a un propósito pedagógico.

Confiamos en que este texto sea útil para el estudiante de química. Aquí se proporcionan los bloques de construcción teóricos con los cuales sea posible edificar el conocimiento de la química inorgánica, y se ayuda a racionalizar la diversidad de la química descriptiva, que en ocasiones resulta confusa. Asimismo, el libro lleva al estudiante a la vanguardia de la disciplina y, en consecuencia, debería servir como complemento a muchos cursos tomados en las últimas etapas de un programa.

Los autores
Septiembre de 2005

Acerca del libro

La química inorgánica es un tema extenso que, a primera vista, puede ser atemorizante. Hemos hecho grandes esfuerzos por ayudar a organizar en forma sistemática la información y proporcionar una buena cantidad de material de apoyo. Ya sea que trabaje en forma constante a lo largo del libro o profundice en un punto apropiado para sus estudios, hay varias características que harán que el libro sea más fácil de utilizar, sea más atractivo, y ayude a desarrollar una mayor comprensión.

Organización de la información

El libro se divide en tres secciones. La parte 1, *Fundamentos*, establece los principios subyacentes de la estructura y la termodinámica que se usan para sistematizar el análisis a través del resto del libro. La parte 2, *Los elementos y sus compuestos*, es un viaje sistemático a lo largo de la tabla periódica que ilustra cómo los principios subyacentes rigen las propiedades de los elementos. La parte 3, *Fronteras*, describe áreas de la química que en la actualidad son la punta de lanza de la investigación.

Puntos clave

3.10 Racionalización de estructuras

Las propiedades termodinámicas de los sólidos iónicos pueden tratarse de manera simple en términos del modelo iónico; sin embargo, es probable que un modelo del sólido en términos de esferas cargadas que interactúan de manera culómbica sería un tanto áspero y se esperaría que sus predicciones tuvieran una desviación significativa porque muchos sólidos son más covalentes que iónicos. Incluso los sólidos iónicos convencionales "bien portados", como los halogenuros de los metales alcalinos, tienen cierto carácter covalente; empero, el modelo iónico proporciona un esquema muy atractivo por su sencillez y efectividad para correlacionar muchas propiedades.

(a) Radios iónicos

Punto clave: El tamaño de los iones —el radio iónico— por lo general aumenta hacia abajo en un grupo, se reduce a través de un periodo, se incrementa con el número de coordinación y disminuye al aumentar el número de la carga.

La mayoría de las secciones del texto comienzan con la mención de uno o dos puntos clave. Esta característica resume los aspectos más importantes del análisis en la sección y puede usarse como preparación para lo que viene, verificar la comprensión, ayudar en la revisión y navegar a lo largo del capítulo.

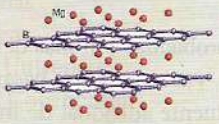
Cuadros

Cuadro 12.3 Superconductores de diboruro de magnesio

El diboruro de magnesio, MgB_2, es un compuesto barato que se conoce en los laboratorios desde hace unos 50 años. En 2001 se encontró que este compuesto simple posee propiedades superconductoras. Jun Akimitsu y sus colegas descubrieron casualmente que el MgB_2 perdía su resistividad eléctrica cuando se enfriaba. En aquella época, ellos se encontraban caracterizando materiales utilizados para mejorar el desempeño de los superconductores de alta temperatura conocidos. El descubrimiento propició un incremento en la investigación de este nuevo superconductor en todo el mundo.

En la mayor parte de los materiales la temperatura de transición del MgB_2 es de 39 K, y se excedida sólo por los mucho más complicados estructuras de cupratos tipo perovskita (Sección 21.8). El descubrimiento de este superconductor fue incluso más fortuito que el hallazgo de los superconductores de cupratos de Georg Bednorz y Alex Müller en 1986, por el cual compartieron el Premio Nobel un año después. Muchas de las primeras mediciones se realizaron con polvo de MgB_2 tomado directo de la botella. El MgB_2 de alta calidad puede sintetizarse calentando una mezcla de polvos muy finamente molidos de boro y de magnesio a aproximadamente 950° C bajo presión. Desde entonces se han obtenido películas delgadas, alambres y las cintas con potencial para ser empleadas en imanes superconductores, en comunicaciones vía microondas y en aplicaciones en energía eléctrica.

El MgB_2 tiene una estructura simple en la cual los átomos de boro están dispuestos en planos parecidos a los del grafito, con capas alternantes de átomos de magnesio. Los átomos de magnesio donan sus dos electrones de valencia a la red de átomos de boro. Variando el número de electrones donados a las bandas de conducción del boro se puede afectar dramáticamente la temperatura de transición. La temperatura de transición del compuesto descenderá si algunos de los átomos de magnesio son reemplazados por aluminio y aumentará cuando se dope con cobre. La temperatura de transición, T_c, del MgB_2 es de alrededor de 15 K más alta de lo que predice la teoría. Esta diferencia se ha explicado en términos de vibraciones en la red que permiten a dos electrones formar un par de Cooper, que después viaja libre de resistencia a través del material.



B12.1 MgB_2

Los numerosos *Cuadros* ilustran la diversidad de la química inorgánica y sus aplicaciones en materiales avanzados, procesos industriales, química ambiental y vida diaria, sin oscurecer los principios establecidos en el propio texto.

Información adicional

INFORMACIÓN ADICIONAL 7.1 Representaciones matriciales

El origen de las tablas de caracteres es la representación de los efectos de las operaciones de simetría por medio de matrices. Como ilustración, considere la molécula C_{2v} del SO_2 y los orbitales p_y de valencia de cada átomo (figura 7.30), que denotaremos como p_x, p_A y p_B. Bajo σ'_v tiene lugar el cambio $(p_x, p_A, p_B) \rightarrow (p_x, p_B, p_A)$. Podemos expresar esta transformación consecuencia de una reflexión mediante una multiplicación de matrices:

$$(p_x, p_A, p_B)\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix} = (p_x, p_B, p_A)$$

Esta relación puede expresarse de manera más concisa como

$$(p_x, p_A, p_B)D(\sigma'_v) = (p_x, p_B, p_A) \text{ donde } D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$$

La matriz $D(\sigma'_v)$ se denomina **matriz representativa** de la operación σ'_v (o simplemente "representativa"). Las matrices representativas toman diferentes formas de acuerdo con la base (el conjunto de orbitales) que se haya adoptado.

Podemos usar la misma técnica para encontrar matrices que reproduzcan las otras operaciones de simetría. Por ejemplo, C_2 tiene el efecto $(p_x, p_A, p_B) \rightarrow (p_x, p_B, p_A)$ y, por tanto, su representativa será

$$D(C_2) = \begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{pmatrix}$$

El efecto de σ'_v es cambiar $(p_x, p_A, p_B) \rightarrow (-p_x, -p_B, -p_A)$ y su representativa será

$$D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

La operación de identidad no tiene efecto en la base y, por consiguiente, su representativa será la matriz unidad

$$D(E) = \begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

El conjunto de matrices que representa todas las operaciones del grupo se llama **representación matricial** del grupo para la base particular que se haya elegido. Denotamos esta representación "tridimensional" (es decir, consistente en matrices de 3×3) mediante el símbolo $\Gamma^{(3)}$. El descubrimiento de una representación matricial del grupo significa que se ha encontrado una relación entre las manipulaciones simbólicas de las operaciones y las manipulaciones algebraicas que involucran números. Puede verificarse fácilmente que las matrices, cuando se multiplican entre sí, reproducen la tabla de multiplicación del grupo.

El carácter, χ (chi), de una operación en una representación matricial particular es la suma de los elementos diagonales de la matriz representativa de cada matriz representativa. Así, en la base que ilustramos los caracteres de las matriz representativas son

$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma'_v)$
3	−1	1	−1

El carácter de una operación depende de la base.

Las matrices representativas en la base que hemos elegido son tridimensionales, pero un análisis muestra que todas son de la forma

$$\begin{pmatrix}\otimes&0&0\\0&\text{▨}&\text{▨}\\0&\text{▨}&\text{▨}\end{pmatrix}$$

y que las operaciones de simetría nunca mezclan p_x con las otras dos funciones. Esto sugiere que la base puede dividirse en dos partes, una consistente en p_x solo y la otra en (p_y, p_z). Se puede verificar fácilmente que el orbital p_x mismo es unidimensional

$$D(E) = 1 \quad D(C_2) = -1 \quad D(\sigma_v) = 1 \quad D(\sigma'_v) = -1$$

que llamaremos $\Gamma^{(1)}$. Los caracteres de esta representación son simplemente

$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma'_v)$
1	−1	1	−1

Las dos funciones de base restantes constituyen una base para la representación bidimensional $\Gamma^{(2)}$:

$$D(E) = \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} \quad D(C_2) = \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} \quad D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

Cuando consideramos que era útil tener más información sin sobrecargar la exposición del capítulo, ésta se proporcionó en las secciones de *Información adicional* al final de los capítulos.

Lecturas adicionales

LECTURAS ADICIONALES

P.A. Cox, *Introduction to quantum theory and atomic structure*. Oxford University Press (1966). Una introducción al tema.

P. Atkins y J. de Paula, *Physical chemistry*, Oxford University Press y W. H. Freeman & Co. (2006). Los capítulos 8 y 9 proporcionan una explicación de la teoría cuántica y la estructura atómica.

J. Emsley, *Nature's building blocks*. Oxford University Press (2003). Una interesante guía sobre los elementos.

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998). Incluye un análisis detallado de las tendencias importantes en horizontal, vertical y diagonal de las propiedades de los átomos.

P.A. Cox, *The elements: their origin, abundance, and distribution*. Oxford University Press (1989). Examina el origen de los elementos, los factores que controlan sus muy diferentes abundancias y su distribución en la Tierra, en el sistema solar y en el universo.

J.A. Cleverty y N.G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry II. Recommendations*. Oxford University Press (2001). Este libro delinea las convenciones de la tabla periódica y las sustancias inorgánicas. Se le conoce coloquialmente como el "Libro rojo" debido a su inconfundible portada roja.

En cada capítulo se listan algunas fuentes donde puede encontrarse más información. Hemos tratado de asegurarnos de que esas fuentes sean de fácil acceso, como libros de texto y monografías en vez de literatura de investigaciones primarias, e indicamos el tipo de información que cada uno proporciona.

Apéndices

Apéndice 5:
Orbitales adaptados por simetría

En la tabla A5.1 se encuentran las clases de simetría de los orbitales *s*, *p* y *d* del átomo central para una molécula AB_n, perteneciente a un grupo puntual determinado. En la mayoría de los casos, el eje *z* es el eje principal de la molécula; en C_{2v}, el eje *z* es perpendicular al plano molecular.

Los diagramas de los orbitales que se hallan en este apéndice muestran las combinaciones lineales de los orbitales atómicos del átomo central A que habrán de combinarse con los de los átomos periféricos B en las moléculas AB_n que pertenece a un grupo puntual específico. En aquellos casos en los que aparece una perspectiva desde arriba, el punto que representa al átomo central se encuentra en el plano de la página (grupos *D*) o por arriba del plano (para los correspondientes grupos *C*). Las diferentes fases de los orbitales atómicos (amplitudes + o −) se muestran en colores distintos. Cuando las magnitudes de los coeficientes de los orbitales de una combinación dada son muy diferentes, los orbitales atómicos se han dibujado más grandes o más pequeños para indicar sus contribuciones relativas a la combinación lineal. En el caso de combinaciones lineales degeneradas (cuyos símbolos son E o T), cualquier combinación linealmente independiente del par degenerado tiene también la misma simetría. En la práctica, estas diferentes combinaciones lineales tienen el aspecto de las representadas aquí, pero sus nodos están rotados por un eje arbitrario en torno del eje *z*.

Los orbitales moleculares están formados por la combinación de un orbital de átomo central (véase la tabla A5.1) con una combinación lineal de la misma simetría.

Tabla A5.1 Especies de simetría de los orbitales del átomo central

	$D_{\infty h}$	C_2	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	Σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	Π	B_1	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	Π	B_2	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	Σ	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}	Σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	Δ	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	Δ	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	Π	B_2	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	Π	B_1	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

En la última parte del libro hay una colección de recursos a manera de apéndices, que contienen listados más extensos de datos e información relacionada con la teoría de grupos y la espectroscopia.

Solución de problemas

Ejemplos resueltos

Ejemplo 14.6 Determinación de la longitud de la cadena de un ácido polifosfórico

Una muestra de un ácido polifosfórico se disuelve en agua y se titula con NaOH(ac) diluido. Se observaron dos puntos de equivalencia estequiométrica en 16.8 y 28.0 cm^3. Determine la longitud de la cadena de polifosfato.

Respuesta Los grupos OH con mayor acidez son titulados por los primeros 16.8 cm^3. Los dos grupos terminales OH son titulados por los restantes 28.0 − 16.8 cm^3 = 11.2 cm^3. Debido a que las concentraciones de analito y titulante son tales que cada grupo OH requiere 5.6 cm^3 del titulante, se concluye que hay (16.8 cm^3)/(5.6 cm^3) = 3 grupos OH muy ácidos por molécula. Una molécula con dos grupos terminales OH y tres grupos OH adicionales constituyen un tripolifosfato.

Autoevaluación 14.6 Una muestra de polifosfato dio puntos finales en 30.4 y 45.6 cm^3 al titularse contra una base. Calcule la longitud de cadena.

A través del libro proporcionamos numerosos *Ejemplos resueltos*. Cada uno ilustra un aspecto importante de los temas bajo análisis o permite practicar cálculos y problemas.

Autoevaluación

Autoevaluación 14.6 Una muestra de polifosfato dio puntos finales en 30.4 y 45.6 cm^3 al titularse contra una base. Calcule la longitud de cadena.

Las autoevaluaciones vienen a continuación de los *Ejemplos resueltos*. Su función es ayudarle a evaluar su comprensión del ejemplo. Cada *Autoevaluación* es similar al *ejemplo resuelto* que le precede, pero extiende el problema o adopta un enfoque ligeramente diferente. Las respuestas a las *Autoevaluaciones* se encontrarán en la sección de *Respuestas* al final del libro.

Ejercicios

EJERCICIOS

3.1 ¿Cuáles son las relaciones que existen entre los parámetros de celda unitaria en el sistema cristalino monoclínico?

3.2 ¿Cuáles son las coordenadas fraccionarias de los puntos de red mostrados en la celda unitaria cúbica centrada en las caras (figura 3.5)?

3.3 ¿Cuál de los siguientes esquemas para el patrón de repetición de planos compactos no constituyen formas de generar redes compuestas?
(a) ABCABC..., (b) ABAC..., (c) ABBA..., (d) ABCBC...,
(e) ABABC..., (f) ABCCB.

3.4 La aleación intersticial carburo de tungsteno, WC, posee la estructura de sal gema. Describala en términos del llenado de huecos en una estructura compacta.

3.5 Calcule el valor del radio atómico del átomo de Cs con un número de coordinación de 12 si el radio atómico empírico del Cs en el metal con una estructura bcc es de 272 pm.

3.6 El sodio metálico adopta una estructura bcc con densidad de 970 kg m^{-3}. ¿Cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria?

3.7 Una aleación de cobre y oro tiene la estructura mostrada en la figura 3.62. Calcule la composición de esta celda unitaria. ¿Cuál es el tipo de red de esta estructura? Si el oro de 24 kilates es oro puro, ¿de cuántos kilates será el oro representado por esta aleación?

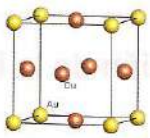


Figura 3.62 Estructura del Cu_3Au.

3.8 Se usará el triángulo de Ketelaar ¿clasificarlo al $SrGa_2$ (χ(Sr) = 0.95, χ(Ga) = 1.81 como una aleación o como una fase de Zintl?

3.9 Según la temperatura, el RbCl puede existir tanto en la estructura de sal gema como en la de cloruro de cesio. (a) ¿Cuál es el número de coordinación del catión y el anión en cada una de estas estructuras? (b) ¿En cuál de esas estructuras el Rb tiene el radio evidente más grande?

3.10 Considere la estructura del cloruro de cesio. ¿Cuántos iones Cs ocupan las segundas posiciones vecinas más próximas de un ion Cs+?

3.11 Describa la coordinación alrededor de los aniones en la estructura de perovskita en términos de la coordinación con los cationes tipo A y B.

3.12 Use las reglas de la relación radial y los radios iónicos dados que aparecen en el *Apéndice 1* para predecir las estructuras de (a) FeO_2, (b) FeI, (c) BeO y (d) InN.

3.13 ¿Cuáles serán los términos más significativos en el ciclo de Born-Haber para la formación de Ca_3N_2?

3.14 Considerando los parámetros que cambian en la expresión de Born-Mayer estime la entalpía de red para el MgO, dado que tanto este compuesto como el NaCl adoptan estructuras de sal gema con parámetros de red similares y ΔH_{red}°(NaCl) = −786 kJ mol^{-1}.

3.15 Use la ecuación de Kapustinskii y los radios iónicos y termoquímicos dados en el *Apéndice 2* y en la tabla 3.10 y ρ($RbCl^+$) = 97 pm para calcular las entalpías de red de (a) BiO_3, (b) K_2SiF_6 y (c) $LiClO_4$.

3.16 ¿Que miembro de cada par es probable que sea más soluble en agua: (a) $SrSO_4$ o $MgSO_4$, y (b) NaF o NaBF$_4$?

3.17 Con base en los factores que contribuyen a las entalpías de red, coloque a LiF, CsO, (BeCl)$_2$, AlN, NiO y CsI, todos los cuales adoptan la estructura de sal gema, en orden creciente de energía de red.

3.18 Recomiende un catión específico para la precipitación cuantitativa del ion carbonato en agua y justifique su propuesta.

Al final de cada capítulo hay muchos ejercicios breves. Las respuestas se encontrarán en la sección de *Respuestas* al final del libro. Los ejercicios son razonablemente directos y pueden usarse para verificar su comprensión, obtener experiencia y practicar tareas como ecuaciones de equilibrio, predicción y trazo de estructuras y manipulación de datos.

Problemas

PROBLEMAS

3.1 Trace una celda unitaria cúbica (a) en proyección (que muestre las alturas fraccionarias de los átomos) y (b) como una representación tridimensional que ubique a los átomos en las posiciones siguientes: Ti en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; O en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; y Ba en (0, 0, 0). Recuerde que una celda unitaria cúbica con un átomo en la cara de la celda, la arista o el vértice tendrá átomos equivalentes que se sitúen por desplazamiento de la celda unitaria en cualquier dirección. ¿De qué tipo de estructura es la celda?

3.2 Trace una celda unitaria tetragonal y marque en ella un conjunto de puntos que definirían (a) una red centrada en las caras y (b) una red centrada en el cuerpo. Demuestre, considerando dos celdas unitarias adyacentes, que una red tetragonal centrada en las caras de dimensiones a y c puede siempre redibujarse como una red tetragonal centrada en el cuerpo con dimensiones $a/2^{1/2}c$.

3.3 Trace una capa de esferas empacadas. Marque las posiciones de los centros de los átomos de la capa B; para ello, use el símbolo ≈ y con el símbolo C, marque las posiciones de los centros de los átomos de la capa C de una red fcc.

3.4 En la estructura del MoS_2, los átomos de S están dispuestos en capas compactas que se repiten en la secuencia AAA... Los átomos de Mo ocupan huecos con número de coordinación 6. Demuestre que cada átomo de Mo está rodeado por un prisma trigonal de átomos de S.

3.5 La estructura del ReO_3 es cúbica con un átomo de Re en cada vértice de la celda unitaria y un átomo de O en cada arista de la celda unitaria entre los átomos de Re. Esboce esta celda unitaria y determine (a) los números de coordinación de los iones y (b) la identidad de la

Los problemas son más demandantes en cuanto a contenido y estilo, y a menudo se basan en un artículo de investigación u otra fuente adicional de información. Por lo general, los problemas requieren una respuesta discursiva y puede ser que no exista una única respuesta correcta. Es posible utilizarlos como preguntas de ensayo o para análisis en clase.

Materiales de apoyo

Esta obra cuenta con interesantes complementos que fortalecen los procesos de enseñanza-aprendizaje, así como la evaluación de los mismos, los cuales se otorgan a profesores que adoptan este texto para sus cursos. Para obtener más información y conocer la política de entrega de estos materiales, contacte a su representante McGraw-Hill.

Reconocimientos

Hemos intentado en la medida de lo posible que el texto esté libre de errores. Esto es difícil en un campo rápidamente cambiante, donde el conocimiento se actualiza constantemente. En particular, nos gustaría agradecer a Jennifer Armstrong y Steve Ogden, de la University of Southampton; Sandra Dann, de la University of Loughborough; Peter Taylor y Peter Moore, de la University of Warwick; Leslie Dutton, de la University of Philadelphia; Stuart Ferguson, de la University of Oxford; Judy Hirst y Edmund Kunji, de Medical Research Council Dunn Human Nutrition Unit, Cambridge, por su guía y consejo. Nuestro reconocimiento y agradecimiento a todos aquellos colegas que tan generosamente brindaron su tiempo y conocimientos para realizar una lectura cuidadosa de diversos borradores de capítulos.

Jörgen Albertsson, Chalmers University of Technology
Angelo Amoroso, Cardiff University
James Anderson, University of Aberdeen
Stephen Best, University of Melbourne
Rolf Berger, Uppsala University
Henri Birkedal, University of Aarhus
Adam Bridgeman, University of Hull
Alice Bruce, University of Maine
Andrew Burrows, University of Bath
Houston Byrd, University of Montevallo
David Cardin, University of Reading
Neil Champness, University of Nottingham
Patricia Chernovitz, Park University
Ann Chippendale, University of Reading
Peter Cragg, University of Brighton
Leroy Cronin, University of Glasgow
Michael Crowder, Miami University
Sandra Dann, Loughborough University
Bas de Bruin, Radboud University Nijmegen
Roger de la Rosa, St. Louis University
Nancy Dervisi, Cardiff University
Simon, Duckett, University of York
Margaret Farago, Imperial College London
Walter Flomer, Northwestern State University
Kevin Flower, University of Manchester
David Geiger, SUNY College at Geneseo
John Goodwin, Coastal Carolina University
Gary Gray, University of Alabama at Birmingham
Tim Greene, University of Exeter
Gerald Gries, University of St. Thomas
Malcolm Halcrow, University of Leeds
Joan Halfpenny, Nottingham Trent University
Anders Hammershøi, University of Copenhagen
Justin Hargreaves, University of Glasgow
Andrew Harrison, University of Edinburgh
William Harrison, University of Aberden
Catherine Hinga Haustein, Central College
Anthony Haynes, University of Sheffield
Richard Henderson, University of Newcastle-upon-Tyne
Simon Higgins, University of Liverpool
Gary Hix, Nottingham Trent University
Richard Hotz, College of Mount St. Joseph
Alan Howard, University of Southampton
Michael Hudson, University of Reading,
Carl Hultman, Gannon University
John Irvine, University of St Andrews
David Jackson, University of Glasgow
Stuart James, Queen's University, Belfast
Robert Janes, Open University
Roger Jewsbury, University of Huddersfield
Alan Jircitano, Pennsylvania State Erie
Richard Jones, Keele University
Frederick Keen, Clarion University of Pennsylvania
Paul Kelly, Loughborough University
Lars Kloo, Royal Institute of Technology, Göteborg
Brian Knettle, University of Virginia College at Wise
Randolf Köhn, University of Bath
Donald Krogstad, Concordia College-Moorhead
Simon Lancaster, University of East Anglia
Art Landis, Emporia State University
Scott Luaders, Quincy University
Laura Lee, Lock Haven University
Christopher Levy, Kansas State University
Oliver Lindqvist, Göteborg University
Paul Low, University of Durham
Charles Mahler, Lycoming College
Mark McClure, The University of North Carolina at Pembroke
Claude Mertzenich, Luther College
Gregory Moehring, Governors State University
Karen Moss, Nottingham Trent University
John Nelson, University of Nevada
Nicolas Norman, University of Bristol
Lars-Johan Norrby, University of Stockholm
Ei-Ichiro Ochiai, Juniata College
Mark Ogden, Curtin University of Technology
Thomas Palstra, University of Groningen
Itai Panas, Chalmers University of Technology
Jason Powell, Ferrum College
Stephen Ralph, University of Wollongong
Peter Sadler, University of Edinburgh
Graham Saunders, Queen's University, Belfast
Milo Shaffer, Imperial College London
Stephen Skinner, Imperial College London
Robert Slade, University of Surrey
Peter Slater, University of Surrey
Peter Smith, Westminster College
Lothar Stahl, University of North Dakota
Alexander Steiner, University of Liverpool
Daniel Strömberg, Göteborg University
Gunnar Svensson, Stockholm University

Duane Swank, Pacific Lutheran University
Jan Teuben, University of Groningen
Hans Toftlund, University of Southern Denmark
Edman Tsang, University of Reading
Jens Ulstrup, Technical University of Denmark
John Vincent, University of Alabama
Kevin Wainwright, Flinders University
Richard Walton, University of Exeter
John Webb, Murdoch University
Colin White, University of Sheffield
Derk Andrew Wierda, Saint Anselm College
Derek Woollins, University of St Andrews

Muchas de las figuras del capítulo 26 se produjeron utilizando software PyMOL; para mayor información, ver DeLano, W. L. *The PyMOL Molecular Graphics System* (2002), De Lano Scientific, San Carlos, CA; USA.

En particular, deseamos agradecer la contribución de los siguientes profesores a la presente edición en español:

— Carmen Doria, *Universidad Iberoamericana*
— Irma Salgado, *Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey*

Sumario de contenido

PARTE 1 Fundamentos 1

1 Estructura atómica 3
2 Estructura molecular y enlace 35
3 La estructura de los sólidos simples 71
4 Ácidos y bases 111
5 Oxidación y reducción 141
6 Técnicas físicas en química inorgánica 169
7 Simetría molecular 196
8 Introducción a los compuestos de coordinación 219

PARTE 2 Los elementos y sus compuestos 237

9 Hidrógeno 239
10 Los elementos del grupo 1 258
11 Los elementos del grupo 2 273
12 Los elementos del grupo 13 287
13 Los elementos del grupo 14 317
14 Los elementos del grupo 15 347
15 Los elementos del grupo 16 376
16 Los elementos del grupo 17 400
17 Los elementos del grupo 18 425
18 Los metales del bloque *d* 433
19 Complejos de los metales *d*: estructura electrónica y espectros 459
20 Química de coordinación: reacciones de los complejos 491
21 Química organometálica de los metales *d* 525
22 Los metales del bloque *f* 572

PARTE 3 Fronteras 587

23 Química de los materiales y del estado sólido 588
24 Nanomateriales, nanociencia y nanotecnología 643
25 Catálisis 680
26 Química inorgánica biológica 711
Apéndice 1: Selección de radios iónicos (en picómetros, pm) 769
Apéndice 2: Propiedades electrónicas de los elementos 771
Apéndice 3: Potenciales estándar 773
Apéndice 4: Tablas de caracteres 786
Apéndice 5: Orbitales adaptados por simetría 791
Apéndice 6: Diagramas de Tanabe-Sugano 795

Respuestas a las autoevaluaciones y ejercicios 799
Índice analítico 811

Contenido

PARTE 1 Fundamentos 1

1 Estructura atómica 3

El origen de los elementos 3

1.1 Nucleosíntesis de los elementos ligeros 5
1.2 Nucleosíntesis de los elementos pesados 6
1.3 Clasificación de los elementos 8

Estructuras de los átomos hidrogenoides 10

1.4 Información espectroscópica 10
1.5 Algunos principios de la mecánica cuántica 11
1.6 Orbitales atómicos 12

Átomos polielectrónicos 18

1.7 Penetración y apantallamiento 18
1.8 Principio de construcción progresiva 20
1.9 Parámetros atómicos 23

LECTURAS ADICIONALES 33
EJERCICIOS 33
PROBLEMAS 34

2 Estructura molecular y enlace 35

Estructuras de Lewis 35

2.1 La regla del octeto 35
2.2 Estructura y propiedades del enlace 40
2.3 El modelo RPECV 45

Teoría de enlace-valencia 48

2.4 La molécula de hidrógeno 48
2.5 Moléculas diatómicas homonucleares 49
2.6 Moléculas poliatómicas 49

Teoría de orbitales moleculares 52

2.7 Introducción a la teoría 52
2.8 Moléculas diatómicas homonucleares 55
2.9 Moléculas diatómicas heteronucleares 58
2.10 Propiedades de enlace 60

Orbitales moleculares de moléculas poliatómicas 62

2.11 Construcción de orbitales moleculares 62
2.12 La forma molecular en términos de orbitales moleculares 66

LECTURAS ADICIONALES 68
EJERCICIOS 68
PROBLEMAS 69

3 La estructura de los sólidos simples 71

Descripción de las estructuras de los sólidos 72

3.1 Celdas unitarias y descripción de estructuras cristalinas 72
3.2 Empaquetamiento de esferas 74
3.3 Huecos en estructuras compactas 76

Estructuras de metales y aleaciones 77

3.4 Politipismo 77
3.5 Estructuras no compactas 78
3.6 Polimorfismo de metales 79
3.7 Radios atómicos metálicos 80
3.8 Aleaciones 80

Sólidos iónicos 83

3.9 Estructuras características de los sólidos iónicos 84
3.10 Racionalización de estructuras 89

Consideraciones energéticas del enlace iónico 92

3.11 Entalpía de red y ciclo de Born-Haber 93
3.12 Cálculo de entalpías de red 94
3.13 Comparación entre los valores experimentales y teóricos de la entalpía de red 96
3.14 Ecuación de Kapustinskii 97
3.15 Consecuencias de las entalpías de red 98

Estructuras electrónicas de los sólidos 102

3.16 Conductividades de sólidos inorgánicos 102
3.17 Bandas formadas mediante traslapo orbital 103
3.18 Semiconducción 106

LECTURAS ADICIONALES 107
EJERCICIOS 108
PROBLEMAS 108

4 Ácidos y bases 111

Acidez de Brønsted 111

4.1 Equilibrios de transferencia protónica en agua 112
4.2 Efecto nivelador de disolventes 115

Características de los ácidos de Brønsted 118

4.3 Tendencias periódicas en la fuerza del ácido acuo 118
4.4 Oxoácidos simples 119
4.5 Óxidos anhídridos 122
4.6 Formación de compuestos polioxo 123

Acidez de Lewis 125

4.7 Ejemplos de ácidos y bases de Lewis 125
4.8 Características por grupo de los ácidos de Lewis 126

Reacciones y propiedades de ácidos y bases de Lewis 130

4.9 Tipos fundamentales de reacción 130
4.10 Ácidos y bases duros y blandos 132
4.11 Parámetros de acidez termodinámica 134
4.12 Disolventes como ácidos y bases 135
4.13 Reacciones ácido-base heterogéneas 137

LECTURAS ADICIONALES 138
EJERCICIOS 138
PROBLEMAS 139

5 Oxidación y reducción 141

Potenciales de reducción 142

5.1 Semirreacciones redox 142
5.2 Potenciales estándar 143
5.3 Tendencias en los potenciales estándar 144
5.4 La serie electroquímica 145
5.5 La ecuación de Nernst 146

Estabilidad redox 148

5.6 Reacciones con el agua 148
5.7 Oxidación por medio de oxígeno atmosférico 150
5.8 Desproporción y comproporción 151
5.9 Influencia de la complejación 152

Presentación esquemática de los datos de potenciales 153

5.10 Diagramas de Latimer 153
5.11 Diagramas de Frost 155
5.12 Dependencia de la estabilidad en función del pH 158
5.13 Diagramas de Pourbaix 159
5.14 Aguas naturales 160

Extracción química de los elementos 160

5.15 Reducción química 161
5.16 Oxidación química 165
5.17 Extracción electroquímica 166

LECTURAS ADICIONALES 167
EJERCICIOS 167
PROBLEMAS 168

6 Técnicas físicas en química inorgánica 169

Métodos de difracción 169

6.1 Difracción de rayos X 169
6.2 Difracción de neutrones 172

Espectroscopia de absorción 173

6.3 Espectroscopia de ultravioleta-visible 173
6.4 Espectroscopia de infrarrojo y Raman 175

Técnicas de resonancia 177

6.5 Resonancia magnética nuclear 177
6.6 Resonancia paramagnética electrónica 181
6.7 Espectroscopia Mössbauer 183

Técnicas basadas en la ionización 184

6.8 Espectroscopia fotoelectrónica 184
6.9 Espectrometría de masas 185

Análisis químico 187

6.10 Espectroscopia de absorción atómica 187
6.11 Análisis elemental 188
6.12 Métodos térmicos 189

Magnetometría 190

Técnicas electroquímicas 190

Técnicas computacionales 191

6.13 Procedimientos 191
6.14 Representación de resultados y aplicaciones 192

LECTURAS ADICIONALES 193
EJERCICIOS 193
PROBLEMAS 194

7 Simetría molecular 196

Introducción al análisis de la simetría 196

7.1 Operaciones de simetría y elementos de simetría 196
7.2 Grupos puntuales de moléculas 199

Aplicaciones de la simetría 201

7.3 Moléculas polares 202
7.4 Moléculas quirales 202

Simetría de orbitales 203

7.5 Descriptores de simetría y tablas de caracteres 203
7.6 Combinaciones lineales adaptadas por simetría 206
7.7 Construcción de orbitales moleculares 206

Las simetrías de las vibraciones moleculares 208

7.8 Consideraciones de simetría 208

Representaciones 212

7.9 Reducción de una representación 212
7.10 Operadores de proyección 214

LECTURAS ADICIONALES 215
EJERCICIOS 215
PROBLEMAS 215

8 Introducción a los compuestos de coordinación 219

Constitución y geometría 220

8.1 Números de coordinación bajos 220
8.2 Números de coordinación intermedios 221
8.3 Números de coordinación superiores 224
8.4 Complejos polimetálicos 225

Ligantes y nomenclatura 226

8.5 Ligantes representativos 226
8.6 Nomenclatura 228

Isomería y quiralidad 229

8.7 Complejos planos cuadrados 230
8.8 Complejos tetraédricos 230
8.9 Complejos dipiramidales trigonales y piramidales cuadrados 231
8.10 Complejos octaédricos 231
8.11 Quiralidad del ligante 235

LECTURAS ADICIONALES 235
EJERCICIOS 235
PROBLEMAS 236

PARTE 2 Los elementos y sus compuestos 237

9 Hidrógeno 239

El elemento 239

9.1 Propiedades nucleares 240
9.2 Átomos de hidrógeno e iones 241
9.3 Propiedades y reacciones del dihidrógeno 242

Compuestos de hidrógeno 245

9.4 Hidruros moleculares 246
9.5 Hidruros salinos 249
9.6 Hidruros metálicos 250

Estabilidad, síntesis y reacciones 252

9.7 Estabilidad 252
9.8 Síntesis 253
9.9 Reacciones 254

LECTURAS ADICIONALES 256
EJERCICIOS 256
PROBLEMAS 257

10 Los elementos del grupo 1 258

Los elementos 258

10.1 Presencia en la naturaleza y extracción 259
10.2 Usos de los elementos y sus compuestos 260

Compuestos simples 262

10.3 Hidruros 262
10.4 Halogenuros 262
10.5 Óxidos y compuestos relacionados 263
10.6 Hidróxidos 265
10.7 Compuestos de los oxoácidos 265
10.8 Nitruros 267
10.9 Solubilidad e hidratación 267
10.10 Soluciones en amoniaco líquido 268

Compuestos de coordinación y organometálicos 268

10.11 Compuestos de coordinación 269
10.12 Compuestos organometálicos 270

LECTURAS ADICIONALES 271
EJERCICIOS 271
PROBLEMAS 272

11 Los elementos del grupo 2 273

Los elementos 273

11.1 Presencia en la naturaleza y extracción 274
11.2 Usos 275

Compuestos simples 277

11.3 Hidruros 277
11.4 Halogenuros 277
11.5 Óxidos e hidróxidos 278
11.6 Carburos 280
11.7 Sales de oxoácidos 281
11.8 Solubilidad e hidratación 283

Compuestos de coordinación y organometálicos 284

11.9 Compuestos de coordinación 284
11.10 Compuestos organometálicos 284

LECTURAS ADICIONALES 286
EJERCICIOS 286
PROBLEMAS 286

12 Los elementos del grupo 13 287

Los elementos 287

12.1 Presencia en la naturaleza y recuperación 289
12.2 Usos 289

Compuestos simples de boro 290

12.3 Hidruros simples de boro 290
12.4 Trihalogenuros de boro 293
12.5 Compuestos de boro-oxígeno 295
12.6 Compuestos de boro con nitrógeno 296

Clusters de boro 299

12.7 Boruros metálicos 299
12.8 Boranos y borohidruros superiores 300
12.9 Metaloboranos 306
12.10 Carboranos 306

Compuestos del aluminio al talio 308

12.11 Hidruros de aluminio y galio 308
12.12 Halogenuros 308
12.13 Compuestos oxo 311
12.14 Sales de oxoácidos 311
12.15 Sulfuros 311
12.16 Compuestos con elementos del grupo 15 312

Compuestos organometálicos 313

12.17 Organoboranos 313
12.18 Compuestos de organoaluminio 313

LECTURAS ADICIONALES 314
EJERCICIOS 314
PROBLEMAS 314

13 Los elementos del grupo 14 317

Los elementos 317

13.1 Presencia en la naturaleza y recuperación 318
13.2 Usos 319
13.3 Diamante y grafito 319
13.4 Otras formas de carbono 321

Compuestos simples 324

13.5 Hidruros 324
13.6 Compuestos con halógenos 326
13.7 Compuestos de carbono con oxígeno y azufre 329
13.8 Compuestos simples de silicio con oxígeno 332

13.9 Óxidos de germanio, estaño y plomo 334
13.10 Compuestos con nitrógeno 335
13.11 Carburos 336
13.12 Siliciuros 338

Compuestos extendidos de silicio-oxígeno 338

13.13 Aluminosilicatos 338

Compuestos de organosilicio 342

Compuestos organometálicos 343

LECTURAS ADICIONALES 345
EJERCICIOS 345
PROBLEMAS 346

14 Los elementos del grupo 15 347

Los elementos 347

14.1 Presencia en la naturaleza y recuperación 348
14.2 Usos 350
14.3 Activación del nitrógeno 352

Compuestos simples 353

14.4 Compuestos binarios 353
14.5 Azidas 355
14.6 Hidruros 355
14.7 Halogenuros 359
14.8 Oxohalogenuros 360
14.9 Óxidos y oxoaniones del nitrógeno 361
14.10 Compuestos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto con el oxígeno 367
14.11 Fosfazenos 370

Compuestos organometálicos 371

14.12 Estados de oxidación +3 372
14.13 Estado de oxidación +5 373

LECTURAS ADICIONALES 374
EJERCICIOS 374
PROBLEMAS 375

15 Los elementos del grupo 16 376

Los elementos 376

15.1 Presencia en la naturaleza, recuperación y usos de los elementos 377

Compuestos simples 381

15.2 Hidruros 381
15.3 Halogenuros 384
15.4 Óxidos 387
15.5 Oxoácidos de azufre 390
15.6 Óxidos metálicos 395
15.7 Sulfuros, selenuros, telururos y polonuros metálicos 396

Compuestos cíclicos y clusters 396

15.8 Polianiones 397
15.9 Policationes 397
15.10 Compuestos de azufre-nitrógeno 398

LECTURAS ADICIONALES 399
EJERCICIOS 399
PROBLEMAS 399

16 Los elementos del grupo 17 400

Los elementos 400

16.1 Presencia en la naturaleza, obtención y usos 401
16.2 Tendencias en las propiedades 404
16.3 Seudohalógenos 407

Interhalógenos 408

16.4 Propiedades físicas y estructuras 408
16.5 Propiedades químicas 410
16.6 Interhalógenos catiónicos 410
16.7 Complejos de halógenos y polihalogenuros 411

Compuestos con oxígeno 412

16.8 Óxidos de halógenos 413
16.9 Oxoácidos y oxoaniones 414
16.10 Aspectos termodinámicos de las reacciones redox 415
16.11 Tendencias en las rapideces de las reacciones redox 416
16.12 Propiedades redox de los estados de oxidación de los halógenos 417

Fluorocarbonos 422

LECTURAS ADICIONALES 423
EJERCICIOS 423
PROBLEMAS 424

17 Los elementos del grupo 18 425

Los elementos 425

17.1 Presencia en la naturaleza y obtención 426
17.2 Usos 426

Compuestos de los elementos 427

17.3 Síntesis y estructura de fluoruros de xenón 427
17.4 Reacciones de los fluoruros de xenón 428
17.5 Compuestos con xenón y oxígeno 429
17.6 Compuestos organoxenónicos 430
17.7 Compuestos de coordinación 431
17.8 Otros compuestos de los gases nobles 431

LECTURAS ADICIONALES 432
EJERCICIOS 432
PROBLEMAS 432

18 Los metales del bloque *d* 433

Los elementos 433

18.1 Presencia en la naturaleza y obtención 433
18.2 Propiedades físicas 434

Tendencias en las propiedades químicas 438

18.3 Estados de oxidación a lo largo de una serie 438
18.4 Estados de oxidación al descender en un grupo 441
18.5 Tendencias estructurales 442
18.6 Carácter noble 443

Compuestos representativos 444

18.7 Halogenuros metálicos 445
18.8 Óxidos metálicos y oxo-complejos 445
18.9 Sulfuros metálicos y complejos con azufre 449
18.10 Complejos nitruro y alquilidino 452
18.11 Compuestos y clusters con enlaces metal-metal 452

LECTURAS ADICIONALES 457
EJERCICIOS 457
PROBLEMAS 458

19 Complejos de los metales *d*: estructura electrónica y espectros 459

Estructura electrónica 459

19.1 Teoría de campo cristalino 459
19.2 Teoría del campo de los ligantes 468

Espectros electrónicos 472

19.3 Espectros electrónicos de átomos 473
19.4 Espectros electrónicos de complejos 479
19.5 Bandas de transferencia de carga 483
19.6 Reglas de selección e intensidad de las transiciones 485
19.7 Luminiscencia 488

LECTURAS ADICIONALES 489
EJERCICIOS 489
PROBLEMAS 490

20 Química de coordinación: reacciones de los complejos 491

Reacciones de sustitución de ligantes 491

20.1 Consideraciones termodinámicas 491
20.2 Rapideces de sustitución de ligantes 496
20.3 Clasificación de los mecanismos 497

Sustitución de ligantes en complejos planos cuadrados 501

20.4 Nucleofilicidad del grupo entrante 501
20.5 Forma del estado de transición 503

Sustitución de ligantes en complejos octaédricos 505

20.6 Las leyes de rapidez y su interpretación 506
20.7 Activación de los complejos octaédricos 507
20.8 Hidrólisis básica 511
20.9 Estereoquímica 511
20.10 Reacciones de isomerización 512

Reacciones redox 513

20.11 Clasificación de las reacciones redox 513
20.12 Mecanismo de esfera interna 515
20.13 Mecanismo de esfera externa 517

Reacciones fotoquímicas 520

20.14 Reacciones prontas y retardadas 520
20.15 Reacciones *d-d* y de transferencia de carga 521
20.16 Transiciones en sistemas con enlaces metal-metal 521

LECTURAS ADICIONALES 522
EJERCICIOS 522
PROBLEMAS 523

21 Química organometálica de los metales *d* 525

Enlace 526

21.1 Configuraciones electrónicas estables 526
21.2 Preferencias sobre el conteo de electrones 528
21.3 Conteo de electrones y estados de oxidación 528
21.4 Nomenclatura 531

Ligantes 532

21.5 Monóxido de carbono 532
21.6 Fosfinas 533
21.7 Complejos con hidruros y dihidrógeno 535
21.8 Ligantes η^1-alquilo, -alquenilo, -alquinilo y -arilo 536
21.9 Ligantes η^2-alqueno y alquino 536
21.10 Ligantes dieno y polieno no conjugados 537
21.11 Dinitrógeno y monóxido de nitrógeno 537
21.12 Butadieno, ciclobutadieno y ciclooctatetraeno 538
21.13 Benceno y otros arenos 540
21.14 El ligante alilo 541
21.15 Ciclopentadieno y cicloheptatrieno 542
21.16 Carbenos 543
21.17 Alcanos, hidrógenos agósticos y gases nobles 544

Compuestos 545

21.18 Carbonilos del bloque *d* 545
21.19 Metalocenos 552
21.20 Enlaces metal-metal y clusters metálicos 556

Reacciones 561

21.21 Sustitución de ligantes 561
21.22 Adición oxidativa y eliminación reductiva 563
21.23 Metátesis de enlace σ 565
21.24 Reacciones de inserción migratoria 1,1 566
21.25 Inserciones 1, 2 y β-eliminación de hidruros 567
21.26 Eliminaciones de hidruros α, γ, δ y ciclometalaciones 569

LECTURAS ADICIONALES 569
EJERCICIOS 570
PROBLEMAS 571

22 Los metales del bloque *f* 572

Los elementos 572

22.1 Abundancia y obtención 572
22.2 Propiedades físicas y usos 573

Química de los lantanoides 574

22.3 Tendencias generales 574
22.4 Compuestos iónicos binarios 575
22.5 Óxidos ternarios y complejos 577
22.6 Compuestos de coordinación 578
22.7 Propiedades ópticas y espectros de los complejos de lantanoides 578
22.8 Compuestos organometálicos 579

Química de los actinoides 581

22.9 Tendencias generales 581
22.10 Torio y uranio 583

LECTURAS ADICIONALES 584
EJERCICIOS 585
PROBLEMAS 585

PARTE 3 Fronteras 587

23 Química de los materiales y del estado sólido 588

Principios generales 588

23.1 Defectos 589
23.2 Compuestos no estequiométricos y soluciones sólidas 592
23.3 Difusión de iones y átomos 594
23.4 Electrólitos sólidos 595

Síntesis de los materiales 599

23.5 Formación de estructuras extendidas 600
23.6 Deposición química 602

Nitruros, fluoruros y óxidos metálicos 603

23.7 Monóxidos de los metales 3*d* 603
23.8 Óxidos superiores y óxidos complejos 605
23.9 Vidrios de óxido 615
23.10 Nitruros y fluoruros 617

Calcogenuros, química de intercalación y fases ricas en el metal 619

23.11 Compuestos laminares MS_2 e intercalación 619
23.12 Fases de Chevrel 622

Estructuras de esqueleto 623

23.13 Estructuras basadas en oxoaniones tetraédricos 623
23.14 Estructuras basadas en octaedros y tetraedros 627

Pigmentos inorgánicos 630

23.15 Pigmentos de color 631
23.16 Materiales inorgánicos en blanco y negro 632

Química de semiconductores 633

23.17 Semiconductores del grupo 14 634
23.18 Sistemas semiconductores isoelectrónicos con silicio 634

Materiales moleculares y fulleruros 636

23.19 Fulleruros 636
23.20 Química de los materiales moleculares 637

LECTURAS ADICIONALES 640
EJERCICIOS 641
PROBLEMAS 641

24 Nanomateriales, nanociencia y nanotecnología 643

Fundamentos 643

24.1 Terminología e historia 644
24.2 Nuevas propiedades ópticas de los materiales 644

Caracterización y fabricación 646

24.3 Métodos de caracterización 646
24.4 Fabricación de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba 647
24.5 Síntesis de nanopartículas basada en una solución 648
24.6 Síntesis de nanopartículas en fase vapor 650
24.7 Síntesis en la que se utilizan esqueletos, soportes y sustratos 651

Materiales artificialmente dispuestos en capas 655

24.8 Pozos cuánticos y pozos cuánticos múltiples 655
24.9 Superredes de estado sólido 656
24.10 Estructurascristalinas artificialmente dispuestas en capas 658

Nanoestructuras autoensambladas 660

24.11 Fabricación mediante autoensamblaje y de abajo hacia arriba 661
24.12 Química supramolecular y morfosíntesis 661
24.13 Control dimensional en nanoestructuras 663

Nanomateriales bioinorgánicos 668

24.14 DNA y nanomateriales 669
24.15 Nanomateriales naturales y artificiales: biomimética 670
24.16 Bionanocompósitos 670

Nanocompósitos inorgánicos-orgánicos 673

24.17 Usos y estrategias de diseño 674
24.18 Nanocompósitos poliméricos 674

LECTURAS ADICIONALES 677
EJERCICIOS 678
PROBLEMAS 679

25 Catálisis 680

Principios generales 680

25.1 El lenguaje de la catálisis 681
25.2 Catálisis homogénea y heterogénea 683

Catálisis homogénea 684

25.3 Hidrogenación de alquenos 685
25.4 Hidroformilación 686
25.5 Carbonilación de metanol: síntesis del ácido etanoico 689
25.6 Oxidación Wacker de alquenos 689
25.7 Metátesis de alquenos 691
25.8 Reacciones de formación de enlaces C—C catalizadas por paladio 692
25.9 Oxidaciones asimétricas 693

Catálisis heterogénea 694

25.10 Naturaleza de los catalizadores heterogéneos 694
25.11 Hidrogenación de alquenos 699
25.12 Síntesis de amoniaco 699
25.13 Oxidación del dióxido de azufre 700
25.14 Interconversión de compuestos aromáticos por las zeolitas 700
25.15 Síntesis de Fischer-Tropsch 702
25.16 Polimerización de alquenos 702
25.17 Electrocatálisis 705
25.18 Perspectivas en la catálisis heterogénea 707

Catálisis híbrida 708

25.19 Catálisis por enlazado 708
25.20 Sistemas bifásicos 708

LECTURAS ADICIONALES 709
EJERCICIOS 709
PROBLEMAS 710

26 Química inorgánica biológica 711

Organización de las células 711

26.1 Estructura física de las células 711
26.2 Composición inorgánica de las células 712

Transporte, transferencia y transcripción 719

26.3 Transporte de sodio y de potasio 719
26.4 Proteínas señalizadoras de calcio 721
26.5 Zinc en la transcripción 723
26.6 Almacenamiento y transporte selectivo del hierro 724
26.7 Almacenamiento y transporte de oxígeno 727
26.8 Transferencia electrónica 730

Procesos catalíticos 735

26.9 Catálisis ácido-base 735
26.10 Enzimas que se encargan del H_2O_2 y el O_2 740
26.11 Reacciones de las enzimas que contienen cobalto 749
26.12 Enzimas de molibdeno y tungsteno 751

Ciclos biológicos 753

26.13 Ciclo del nitrógeno 753
26.14 Ciclo del hidrógeno 755

Sensores 756

26.15 Proteínas de hierro como sensores 756
26.16 Proteínas que detectan niveles de Cu y Zn 758

Biomineralización 759

La química de los elementos en medicina 761

26.17 Terapia de quelación 761
26.18 Tratamiento del cáncer 762
26.19 Medicamentos antiartríticos 763
26.20 Agentes imagenológicos 763

Perspectivas 764

26.21 Contribuciones de los elementos individuales 764
26.22 Direcciones futuras 766

LECTURAS ADICIONALES 767
EJERCICIOS 768
PROBLEMAS 768

Apéndice 1: Selección de radios iónicos (en picómetros, pm) 769

Apéndice 2: Propiedades electrónicas de los elementos 771

Apéndice 3: Potenciales estándar 773

Apéndice 4: Tablas de caracteres 786

Apéndice 5: Orbitales adaptados por simetría 791

Apéndice 6: Diagramas de Tanabe-Sugano 795

Respuestas a las autoevaluaciones y ejercicios 799

Índice analítico 811

Glosario de abreviaturas químicas

Ac	Acetil, CH_3CO
ac	especies en solución acuosa
acac	acetilacetonato
bipy	2,2′-bipiridina
bn	2,3-butanodiamina
cod	1,5-ciclooctadieno
cot	ciclooctatetraeno
Cp	ciclopentadienil
Cp*	pentametilciclopentadienil
Cy	ciclohexilo
cyclam	tetraazaciclotetradecano
dien	dietilenotriamina
DMSO	dimetilsulfoxida
DMF	dimetilformamida
edta	etilenodiaminatetraacetato
en	etilenodiamina (1,2 -diaminoetano)
Et	Etilo
η	hapticidad
gly	glicinato
Hal	halogenuro
^{i}Pr	isopropilo
KCP	$K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 3H_2O$
L	un ligante
M	un metal
Me	metilo
mes	mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo
μ	significa un ligante puente
Ox	una especie oxidada
ox	oxalato
Ph	fenil
phen	fenantrolino
py	piridina
pyz	pirazina
Sol	solvente, o una molécula solvente
soln	especie en solución no acuosa
^{t}Bu	butil terciario
THF	tetrahidrofurano
TMEDA	*N*, *N*, *N*′, *N*′-tetrametiletilendiamina
trien	2,2′,2″,-triaminotrietileno
X	por lo general halógeno, también un grupo saliente o anión
Xyl	xylyl, 2,6-dimetilfenilo
Y	un grupo entrante

PARTE 1
Fundamentos

Los ocho capítulos que integran esta parte proporcionan las bases de la química inorgánica. Los primeros tres describen la estructura de los átomos, las moléculas y los sólidos. En el capítulo 1 se explica la estructura de los átomos en términos de la teoría cuántica y se describen las tendencias periódicas importantes en sus propiedades. En el capítulo 2 se desarrolla la estructura molecular a partir de modelos cada vez más complejos del enlace covalente. El capítulo 3 contiene una descripción del enlace iónico y de las estructuras y propiedades de diversos sólidos iónicos típicos.

Los siguientes dos capítulos se centran en dos tipos importantes de reacciones: en el capítulo 4 se exponen definiciones de ácidos y bases y se utilizan sus propiedades para sistematizar diversas reacciones inorgánicas, mientras que en el capítulo 5 se describen la oxidación y la reducción y se demuestra cómo emplear los datos electroquímicos para predecir y explicar los resultados de las reacciones redox.

El capítulo 6 proporciona las herramientas de la química inorgánica: en él se describe una amplia gama de técnicas instrumentales que se utilizan para determinar las estructuras de los compuestos. En el capítulo 7 se muestra cómo una consideración sistemática de la simetría de las moléculas se puede utilizar para examinar el enlace y la estructura de las moléculas y nos ayuda a interpretar las técnicas expuestas en el capítulo 6.

En el capítulo 8 se describen los compuestos de coordinación de los elementos. Se analizan el enlace, la estructura y las reacciones de los complejos y se examina cómo las consideraciones de simetría pueden proporcionar elementos útiles acerca de esta importante clase de compuestos.

Estructura atómica

1

En este capítulo se exponen los fundamentos para explicar las tendencias en las propiedades físicas y químicas de los compuestos inorgánicos. Para entender el comportamiento de moléculas y sólidos es necesario comprender lo que es un átomo; en consecuencia, para comenzar el estudio de la química inorgánica deberemos revisar la estructura y las propiedades de los átomos. Iniciaremos con un análisis acerca del origen de la materia en el sistema solar y luego consideraremos el desarrollo del conocimiento de la estructura atómica y el comportamiento de los electrones en los átomos. Expondremos con un criterio cualitativo la teoría cuántica y utilizaremos los resultados para racionalizar propiedades como los radios atómicos, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la electronegatividad. La comprensión de estas propiedades nos permitirá comenzar a racionalizar las diversas propiedades químicas de los 111 elementos conocidos hasta ahora.

La observación de que el universo se encuentra en expansión ha llevado a la noción actual de que hace alrededor de 15 000 millones de años el universo observable se concentraba en una región semejante a un punto que explotó en un evento llamado **Big Bang** ("Gran Explosión"). Se piensa que las temperaturas inmediatamente posteriores al Big Bang eran de alrededor de 10^9 K y que por ello las partículas fundamentales producidas en la explosión tenían una gran cantidad de energía cinética como para enlazarse en las formas que conocemos hoy día. Sin embargo, el universo se enfrió y se expandió, las partículas se movieron con mayor lentitud y pronto comenzaron a adherirse entre sí ante la influencia de diversas fuerzas. En particular, la **interacción fuerte**, una fuerza de corto alcance pero poderosamente atractiva entre los nucleones (protones y neutrones), enlazó esas partículas para formar el núcleo. Cuando la temperatura descendió aún más, la **fuerza electromagnética**, una fuerza con relativa debilidad pero de largo alcance entre las cargas eléctricas, enlazó electrones con núcleos para formar átomos.

En la tabla 1.1 se resumen las propiedades de las únicas partículas subatómicas que es necesario considerar en química. Los 111 elementos conocidos que se forman a partir de estas partículas subatómicas se distinguen por su **número atómico**, Z, el número de protones en el núcleo de un átomo del elemento. Muchos elementos tienen varios **isótopos**, que son átomos con el mismo número atómico pero con diferentes masas atómicas. Estos isótopos se distinguen por su **número de masa**, A, que es la cantidad total de protones y neutrones en el núcleo. El número de masa también recibe el nombre más apropiado de *número nucleónico*. Por ejemplo, el hidrógeno posee tres isótopos. En cada caso $Z = 1$, lo cual indica que el núcleo contiene un protón. El isótopo más abundante tiene $A = 1$, denotado como ^{1}H, cuyo núcleo consta de un solo protón. El deuterio es mucho menos abundante (apenas un átomo en 6 000), con $A = 2$. Este número de masa indica que, además de un protón, el núcleo contiene un neutrón. La designación formal del deuterio es ^{2}H, pero por lo general se denota como D. El tercer isótopo radiactivo del hidrógeno es el tritio, de corta vida, denotado como ^{3}H o T y cuyo núcleo consta de un protón y dos neutrones. En ciertos casos es útil agregar el número atómico del elemento como un sufijo en el lado izquierdo, en cuyo caso los tres isótopos de hidrógeno se denotarían así: $^1_1$H, $^2_1$H y $^3_1$H.

El origen de los elementos

Alrededor de dos horas después del inicio del universo, la temperatura había descendido tanto que la mayor parte de la materia se hallaba en forma de átomos de H (89%) y de He (11%). En cierto sentido, no ha ocurrido gran cosa desde entonces si nos atenemos a lo que se muestra

El origen de los elementos

1.1 Nucleosíntesis de los elementos ligeros

1.2 Nucleosíntesis de los elementos pesados

1.3 Clasificación de los elementos

Estructuras de los átomos hidrogenoides

1.4 Información espectroscópica

1.5 Algunos principios de la mecánica cuántica

1.6 Orbitales atómicos

Átomos polielectrónicos

1.7 Penetración y apantallamiento

1.8 Principio de construcción progresiva

1.9 Parámetros atómicos

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Tabla 1.1 Partículas subatómicas de relevancia para la química

Partícula	Símbolo	Masa/u*	Número de masa	Carga $e^{\dagger}$	Espín
electrón	e^-	5.486×10^{-4}	0	−1	$\frac{1}{2}$
protón	p	1.0073	1	+1	$\frac{1}{2}$
neutrón	n	1.0087	1	0	$\frac{1}{2}$
fotón	γ	0	0	0	1
neutrino	ν	≈0	0	0	$\frac{1}{2}$
positrón	e^+	5.486×10^{-4}	0	+1	$\frac{1}{2}$
partícula α	α	[$^4_2He^{2+}$ núcleo]	4	+2	0
partícula β	β	[e^- radiación electromagnética del núcleo]	0	−1	$\frac{1}{2}$
fotón γ	γ	[eyectado del núcleo]	0	0	1

* Las masas se expresan en unidades de masa atómica, u, con $1\ u = 1.6605 \times 10^{-27}$ kg.
† La carga elemental e es 1.602×10^{-19} C.

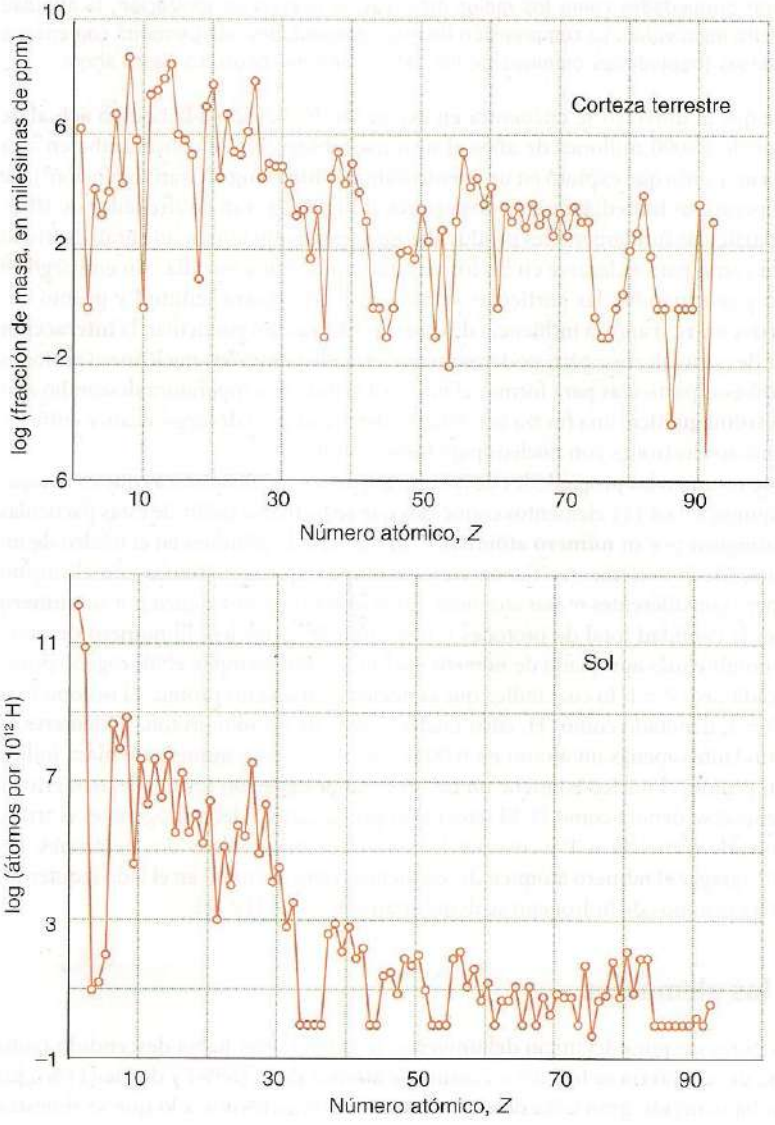


Figura 1.1 Abundancia de los elementos en el universo. Los elementos con Z impar son menos estables que sus vecinos con Z par. La abundancia se refiere al número de átomos de cada elemento en relación con el Si tomado como 10^6.

en la figura 1.1: el hidrógeno y el helio son, por mucho, los elementos más abundantes en el universo; sin embargo, las reacciones nucleares han formado un amplio surtido de otros elementos y han enriquecido considerablemente la variedad de materia en el universo, dando lugar con ello al área completa de la química.

1.1 Nucleosíntesis de los elementos ligeros

Puntos clave: Los elementos ligeros surgieron por reacciones nucleares en estrellas formadas a partir de hidrógeno y helio primarios; el número de masa total y la carga total se conservan en las reacciones nucleares; una gran energía de unión significa un núcleo estable.

Las primeras estrellas tuvieron su origen en la condensación gravitacional de nubes de átomos de H y He. La compresión de esas nubes bajo la influencia de la gravedad provocó altas temperaturas y densidades dentro de ellas y las reacciones de fusión comenzaron cuando los núcleos se combinaron entre ellos. Estas primeras reacciones nucleares se encuentran muy relacionadas con las que se estudian en la actualidad para el desarrollo de la fusión nuclear controlada.

Cuando los núcleos ligeros se fusionan para generar elementos de mayor número atómico se libera energía. Por ejemplo, la reacción nuclear en la cual una partícula α (un núcleo de ^{4}He con dos protones y dos neutrones) se fusiona con un núcleo de carbono-12 para dar un núcleo de oxígeno-16 y un fotón de rayos γ (γ) es

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{16}_{8}\mathrm{O} + \gamma$$

Esta reacción libera 7.2 MeV de energía.[1] Las reacciones nucleares son mucho más energéticas que las reacciones químicas normales porque la interacción fuerte posee una fortaleza muy superior a la fuerza electromagnética que enlaza los electrones con los núcleos. Una reacción química típica podría liberar alrededor de 10^3 kJ mol^{-1}, mientras que una reacción nuclear suele liberar un millón de veces más energía, alrededor de 10^9 kJ mol^{-1}. En esta ecuación nuclear, el **núclido**, un núcleo de número atómico específico Z y número de masa A, se designa como ${}^{A}_{Z}\mathrm{E}$, donde E es el símbolo químico del elemento. Nótese que en una ecuación nuclear balanceada la suma de los números de masa de los reactantes es igual a la suma de los números de masa de los productos (12 + 4 = 16). Los números atómicos se suman de manera similar (6 + 2 = 8) teniendo en consideración que cuando aparezca un electrón, e^-, como una partícula β, debe denotarse como ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$ y un positrón, e^+, como ${}^{0}_{1}\mathrm{e}$. Un positrón es una versión con carga positiva de un electrón, tiene número de masa cero y una sola carga positiva. Cuando es emitido, el número de masa del núclido permanece sin cambio, pero el número atómico se reduce en 1 debido a que el núcleo pierde una carga positiva. Su emisión equivale a la conversión de un protón del núcleo en un neutrón: ${}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + \mathrm{e}^+ + \nu$. Un neutrino, ν (nu), es eléctricamente neutro y tiene una masa muy pequeña (tal vez cero).

Los elementos hasta $Z = 26$ se formaron dentro de las estrellas y son el producto de las reacciones de fusión nuclear conocidas como *combustión nuclear*. Las reacciones de combustión, que no deben confundirse con las de combustión química, incluyen núcleos de H y He y un complejo ciclo de fusión catalizado por núcleos de C (las estrellas que se formaron en las primeras etapas de la evolución del cosmos carecían de núcleos de C y utilizaban reacciones de combustión de H no catalizadas). Algunas de las reacciones nucleares más importantes en el ciclo son:

Captura de protón (p) por carbono-12:	${}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N} + \gamma$
Decaimiento de positrón acompañado de emisión de neutrino (ν):	${}^{13}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + \mathrm{e}^+ + \nu$
Captura de protón por carbono-13:	${}^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \gamma$
Captura de protón por nitrógeno-14:	${}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{15}_{8}\mathrm{O} + \gamma$
Decaimiento de positrón acompañado de emisión de neutrino:	${}^{15}_{8}\mathrm{O} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{e}^+ + \nu$
Captura de protones por nitrógeno-15:	${}^{15}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\alpha$

[1] Un electronvoltio (1 eV) es la energía requerida para mover un electrón a través de una diferencia potencial de 1 V. Se infiere que 1 eV = 1.602×10^{-19} J, lo cual equivale a 96.48 kJ mol^{-1}; 1 MeV = 10^6 eV.

El resultado neto de esta secuencia de reacciones nucleares es la conversión de cuatro protones (cuatro núcleos ^{1}H) en una partícula α (un núcleo ^{4}He):

$$4\,{}^1_1\mathrm{p} \rightarrow {}^4_2\alpha + 2\mathrm{e}^+ + 2\nu + 3\gamma$$

Las reacciones de la secuencia son rápidas a temperaturas entre 5 y 10 MK (donde 1 MK = 10^6 K). Aquí tenemos otro contraste entre las reacciones químicas y las nucleares, ya que las reacciones químicas tienen lugar a temperaturas 100 000 veces más bajas. Las colisiones moderadamente energéticas entre especies pueden dar como resultado un cambio químico, pero sólo las colisiones muy vigorosas pueden proporcionar la energía requerida para producir la mayor parte de los procesos nucleares.

Los elementos más pesados se producen en cantidades significativas cuando la combustión de hidrógeno es completa y el colapso en el centro de la estrella eleva allí la densidad a 10^8 kg m^{-3} (alrededor de 10^5 veces la densidad del agua) y la temperatura a 100 MK. En esas condiciones extremas, la combustión de helio es viable. La poca abundancia de berilio en el universo actual es compatible con la observación de que el ${}^8_4$Be formado por colisiones entre partículas α reacciona con más partículas α para producir el núclido de carbono ${}^{12}_6$C, más estable:

$${}^8_4\mathrm{Be} + {}^4_2\alpha \rightarrow {}^{12}_6\mathrm{C} + \gamma$$

Así, la etapa de combustión de helio de la evolución estelar no dio como resultado la formación de berilio como un producto final estable; por razones similares las concentraciones en las que se formaron de litio y boro también fueron bajas. Las reacciones nucleares que originaron esos tres elementos aún son inciertas, pero pudieron haber surgido de la fragmentación de núcleos de C, N y O debido a colisiones con partículas de alta energía.

Los elementos también pueden producirse por reacciones nucleares como la captura de neutrones (n) acompañada de una emisión de protones:

$${}^{14}_7\mathrm{N} + {}^1_0\mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_6\mathrm{C} + {}^1_1\mathrm{p}$$

Esta reacción continúa llevándose a cabo en nuestra atmósfera como resultado del impacto con rayos cósmicos y contribuye a la concentración en estado estacionario de carbono-14 radiactivo en la Tierra.

La gran abundancia de hierro y níquel en el universo es compatible con que estos elementos poseen los núcleos más estables de todos. Tal estabilidad se expresa en términos de la **energía de unión**, que representa la diferencia de energía entre el núcleo como tal y las mismas cantidades de protones y neutrones individuales. Esta energía de unión a menudo se presenta en términos de una diferencia de masa entre el núcleo y sus protones y neutrones individuales porque, de acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, la masa y la energía están relacionadas por $E = mc^2$, donde c corresponde con la velocidad de la luz. En consecuencia, si la masa de un núcleo difiere de la masa total de sus componentes en $\Delta m = m_{\text{nucleones}} - m_{\text{núcleo}}$, entonces su energía de enlace es $E_{\text{unión}} = (\Delta m)c^2$. Por ejemplo, la energía de unión de ^{56}Fe es la diferencia de energía entre el núcleo ^{56}Fe y 26 protones y 30 neutrones. Una energía de unión positiva corresponde a un núcleo que tiene una energía más baja, más favorable y con menos masa que sus nucleones constituyentes (cuadro 1.1).

En la figura 1.2 se muestra la energía de unión por nucleón, $E_{\text{unión}}/A$ (obtenida al dividir la energía de unión total entre el número de nucleones), para todos los elementos. El hierro y el níquel aparecen en el máximo de la curva y denotan que sus nucleones se enlazan con mayor fuerza que en cualquier otro núclido. Más difícil de ver en la gráfica es una alternancia de energías de unión ya que el número atómico varía de par a impar, con los núclidos Z pares siendo un poco más estables que sus vecinos Z impares. Hay una alternancia correspondiente en las abundancias cósmicas: los núclidos del número atómico par son marginalmente más abundantes que los del número atómico impar.

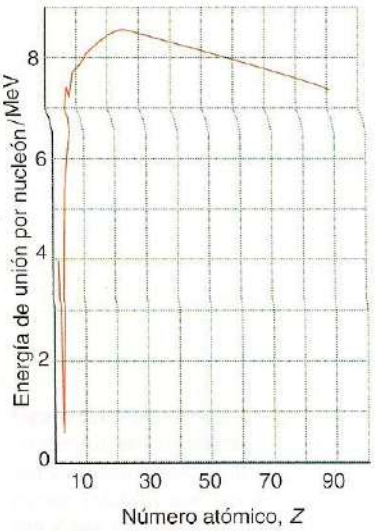


Figura 1.2 Energías de unión nuclear. Cuanto mayor es la energía de unión, más estable es el núcleo.

1.2 Nucleosíntesis de los elementos pesados

Punto clave: Los núclidos más pesados se forman por medio de procesos que incluyen la captura de neutrones y el subsecuente decaimiento β.

Dado que los núcleos cercanos al hierro son los más estables, los elementos más pesados se generaron por una diversidad de procesos consumidores de energía, que incluyeron la captura

Cuadro 1.1 Fusión y fisión nuclear

Si dos núcleos con números de masa menores a 56 se mezclan para producir un nuevo núcleo con mayor energía de unión nuclear, $E_{unión}/A$ (fig. 1.2), el "exceso" de esta energía de unión se libera. Este proceso se denomina **fusión**; por ejemplo, dos núcleos de neón-20 pueden fusionarse para dar un núcleo de calcio-40:

$$2\,{}^{20}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{40}_{20}\mathrm{Ca}$$

El valor de $E_{unión}/A$ para Ne es de aproximadamente 8.0 MeV. Por lo tanto, la energía de unión total en el lado izquierdo de la ecuación es $2 \times 20 \times 8.0 = 320$ MeV. El valor de $E_{unión}/A$ para Ca es de alrededor de 8.6 MeV y la energía total en el lado derecho es de $40 \times 8.6 = 344$ MeV. De esta manera, la diferencia en las energías de unión de los productos y reactantes es de 34 MeV.

Para núcleos con números de masa mayores a 56, la energía de unión puede liberarse cuando éstos se dividen en productos más ligeros con valores más altos de $E_{unión}/A$. Este proceso se llama **fisión**; por ejemplo, el uranio-236 puede experimentar fisión en núcleos de xenón-140 y estroncio-93:

$${}^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{140}_{54}\mathrm{Xe} + {}^{93}_{38}\mathrm{Sr} + 3\,\mathrm{n}$$

Los valores de $E_{unión}/A$ para núcleos de ^{236}U, ^{140}Xe y ^{93}Sr son 7.6, 8.4 y 8.7 MeV, respectivamente. Por ende, la energía liberada en esta reacción es $(140 \times 8.4) + (93 \times 8.7) - (236 \times 7.6) = 191.5$ MeV para la fisión de cada núcleo de ^{236}U.

La fisión también puede inducirse si se bombardean elementos pesados con neutrones:

$${}^{235}_{92}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow \text{productos de la fisión} + \text{neutrones}$$

Por cada neutrón consumido se producen aproximadamente 2.5 neutrones, los cuales se alejan para causar la fisión de otros núcleos de ^{235}U. La mayor parte de la energía liberada se presenta como energía cinética de los productos de la fisión y los neutrones. La energía cinética se convierte con rapidez en movimiento térmico ("calor") mediante colisiones con otros átomos. En un reactor nuclear, la reacción en cadena se controla al absorber algunos de los neutrones en materiales como el grafito; así se alcanza un estado de equilibrio en el cual por cada caso de fisión sobrevive un neutrón. En las armas nucleares no se pretende controlar la reacción en cadena y la liberación de energía resultante es explosivamente rápida.

La energía cinética de los productos de fisión de ^{235}U es de aproximadamente 165 MeV, la de los neutrones es de alrededor de 5 MeV y los rayos γ producidos tienen una energía de aproximadamente 7 MeV. Los productos de la fisión son también radiactivos y se descomponen en forma de radiación β, γ y X, liberando cerca de 23 MeV. Los neutrones que no son consumidos por la fisión se capturan en el reactor con una liberación de alrededor de 10 MeV. La energía producida —aproximadamente 10 MeV— escapa del reactor en forma de radiación, y cerca de 1 MeV permanece como productos de fisión sin decaer en el combustible gastado. Por lo tanto, la energía total producida por un evento de fisión es de alrededor de 200 MeV o 32 pJ. De esto se desprende que alrededor de 1 W del calor del reactor (donde $1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J\ s^{-1}}$) corresponde a aproximadamente 3.1×10^{10} eventos de fisión por segundo. Un reactor nuclear que produzca 3 GW de calor tendría una salida eléctrica de alrededor de 1 GW y correspondería a la fisión de 3 kg de ^{235}U por día.

de neutrones libres, no presentes en las primeras etapas de la evolución estelar, pero que se produjeron más adelante en reacciones como

$${}^{23}_{10}\mathrm{Na} + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{26}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

En condiciones de flujo de neutrones intenso, como en una supernova (la explosión de una estrella), un núcleo dado puede capturar una sucesión de neutrones y convertirse en un isótopo cada vez más pesado; sin embargo, llega un punto en el que el núcleo expele un electrón del núcleo como una partícula β (un electrón de alta velocidad, e^-). Debido a que el decaimiento β deja sin cambios el número de masa del núclido pero incrementa su número atómico en 1 (la carga nuclear aumenta en una unidad cuando se expele un electrón), se forma un nuevo elemento, por ejemplo:

Captura de neutrón: ${}^{98}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{99}_{42}\mathrm{Mo} + \gamma$

Seguida de decaimiento β acompañada de emisión de un neutrino: ${}^{99}_{42}\mathrm{Mo} \rightarrow {}^{99}_{43}\mathrm{Tc} + \mathrm{e}^- + \nu$

El **núclido hijo**, es decir, el producto de una reacción nuclear ($^{99}_{43}$Tc, un isótopo del tecnecio en este ejemplo), puede absorber otro neutrón y el proceso puede continuar, construyendo de manera gradual los elementos más pesados.

Ejemplo 1.1 Balanceo de ecuaciones de reacciones nucleares

La síntesis de elementos pesados procede en las reacciones de captura de neutrones que se cree tienen lugar en el interior de las estrellas "gigantes rojas" frías. Una de tales reacciones es la conversión de $^{68}_{30}$Zn en $^{69}_{31}$Ga mediante la captura de un neutrón para formar $^{69}_{30}$Zn, que luego experimenta un decaimiento β. Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para este proceso.

Respuesta La captura de un neutrón incrementa en 1 el número de masa de un núclido, pero deja sin cambios el número atómico (y, por lo tanto, la identidad del elemento):

$${}^{68}_{30}\mathrm{Zn} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{69}_{30}\mathrm{Zn} + \gamma$$

El exceso de energía se libera en forma de fotones. La pérdida de un electrón del núcleo por medio del decaimiento β deja sin cambios el número de masa, pero incrementa en 1 el número atómico. Como el zinc tiene número atómico 30, el núclido hijo tiene $Z = 31$, que corresponde al galio. En consecuencia, la reacción nuclear es

$$^{69}_{30}\text{Zn} \rightarrow {}^{69}_{31}\text{Ga} + e^-$$

En realidad, también se emite un neutrino, pero esto no puede inferirse de los datos ya que los neutrinos carecen de masa y son eléctricamente neutrales.

Autoevaluación 1.1 Escriba la ecuación nuclear balanceada para la captura de un neutrón mediante $^{80}_{35}\text{Br}$.

1.3 Clasificación de los elementos

Algunas sustancias que ahora identificamos como elementos químicos se conocen desde la antigüedad: entre ellas se encuentran el carbono, el azufre, el hierro, el cobre, la plata, el oro y el mercurio. Hacia 1800 los alquimistas y sus sucesores inmediatos, los primeros químicos, habían agregado alrededor de 18 elementos. Para esa época, el precursor del concepto moderno de elemento se había formulado ya como una sustancia que consiste de un solo tipo de átomo (ahora, por supuesto, por "tipo" de átomo se entiende un átomo con un número atómico en particular). Hacia 1800 se disponía de muchas técnicas experimentales para convertir óxidos y otros compuestos en elementos. Estas técnicas se mejoraron en forma notoria debido a la introducción de la electrólisis. La lista de elementos creció con rapidez a fines del siglo XIX. En parte, este crecimiento fue el resultado del desarrollo de la espectroscopia atómica, en la cual se observa que los átomos excitados térmicamente de un elemento en particular emiten radiación electromagnética con un patrón de frecuencias único. Estas observaciones espectroscópicas facilitaron en gran medida la detección de elementos desconocidos.

(a) Patrones y periodicidad

Puntos clave: Los elementos se dividen de manera amplia en metales, no metales y metaloides de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas; la organización de los elementos en una forma cercana a la tabla periódica moderna se acredita a Mendeleev.

Una división amplia para los elementos que es útil consiste en clasificarlos como **metales** y **no metales**. Los elementos metálicos (como el hierro y el cobre) suelen ser brillantes, maleables, dúctiles, sólidos y conductores de electricidad a temperatura ambiente. Entre los no metales hay muchos gases (oxígeno), líquidos (bromo) o sólidos que no conducen electricidad de manera importante (azufre). Las implicaciones químicas de esta clasificación deben ya ser claras de cursos introductorios de química:

1 Los elementos metálicos se combinan con los elementos no metálicos para dar compuestos que por lo general son sólidos duros y no volátiles (por ejemplo, el cloruro de sodio).

2 Cuando se combinan entre sí, los no metales a menudo forman compuestos moleculares volátiles (por ejemplo, el tricloruro de fósforo).

3 Cuando se combinan metales (o simplemente se mezclan) se producen aleaciones que tienen la mayoría de las características de los metales (por ejemplo, el latón del cobre y el zinc).

Algunos elementos tienen propiedades que dificultan su clasificación como metales o no metales. Estos elementos se denominan **metaloides.** Ejemplos de estos últimos son el silicio, el germanio, el arsénico y el telurio.

Una clasificación más detallada de los elementos es la propuesta por Dmitri Mendeleev en 1869; todos los químicos conocen a este esquema como la **tabla periódica**. Mendeleev dispuso los elementos conocidos en orden de peso atómico creciente (masa molar). Este arreglo dio como resultado la generación de familias de elementos con propiedades químicas similares las cuales fueron dispuestas en grupos dentro de la tabla periódica. Por ejemplo, el hecho de que C, Si, Ge y Sn formen hidruros con fórmula general EH_4 sugiere que pertenecen al mismo grupo. Que el N, P, As y Sb formen hidruros con la fórmula general EH_3 sugiere que pertenecen a un

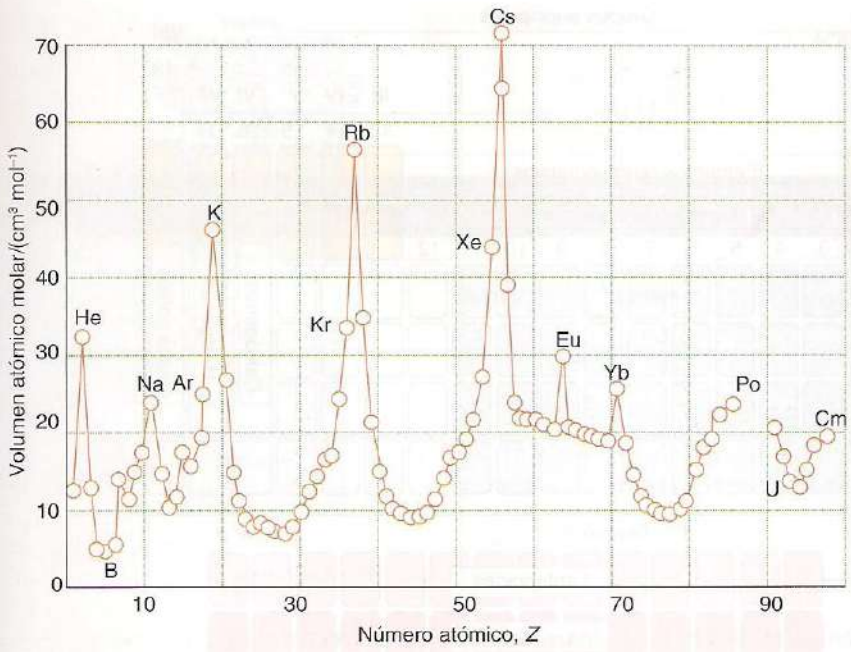


Figura 1.3 Variación periódica del volumen molar con el número atómico.

grupo diferente. Otros compuestos de estos elementos exhiben las similitudes de cada familia, como en las fórmulas CF_4 y SiF_4 para el primer grupo y NF_3 y PF_3 para el segundo.

Mendeleev se concentró en las propiedades químicas de los elementos. Casi al mismo tiempo, Lothar Meyer investigó en Alemania sus propiedades físicas y encontró valores semejantes que se repetían en forma periódica conforme se incrementaba la masa molar. En la figura 1.3 se muestra un ejemplo clásico, en el cual el volumen molar del elemento (su volumen por mol de átomos) en su forma normal se grafica contra el número atómico.

Mendeleev hizo una demostración espectacular de la utilidad de la tabla periódica al predecir las propiedades químicas generales —tales como el número de enlaces que forman— de elementos desconocidos correspondientes con huecos en su tabla periódica original. El mismo proceso de inferencia a partir de las tendencias periódicas es aún utilizado por los químicos inorgánicos para racionalizar las tendencias en las propiedades físicas y químicas de los compuestos y para proponer la síntesis de otros que no se han descrito. Por ejemplo, al reconocer que el carbono y el silicio se encuentran en la misma familia, la existencia de alquenos $R_2C{=}CR_2$ sugiere que compuestos con la estructura $R_2Si{=}SiR_2$ también podrían existir. Los compuestos con enlaces dobles silicio-silicio (disilaetenos) de hecho existen, pero no fue sino hasta 1981 cuando los químicos pudieron aislar uno.

(b) La tabla periódica moderna

Puntos clave: La tabla periódica se divide en periodos y grupos; los grupos pertenecen a cuatro bloques principales; los elementos del grupo principal son los que se hallan en los bloques *s* y *p*.

La estructura general de la tabla periódica moderna le será familiar al lector gracias a los cursos previos de química (fig. 1.4) y lo que sigue constituye una revisión. Los elementos se enlistan por número atómico, no por peso atómico, debido a que el número atómico revela la cantidad de protones que hay en el átomo y, por lo tanto, es una cantidad más útil. Las líneas horizontales de la tabla se llaman **periodos** y las columnas verticales se denominan **grupos**. El sistema de numeración utilizado para los grupos en la ilustración sigue la recomendación de IUPAC (por sus siglas en inglés *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*). A menudo empleamos el número de grupo para designar la posición general de un elemento, como en "el galio se ubica en el grupo 13"; de manera alternativa, el elemento más ligero del grupo suele utilizarse para designar al grupo, como en "el galio es un miembro del grupo del boro". Los miembros del mismo grupo de un elemento dado se conocen como **congéneres** de ese elemento. Así, el sodio y el potasio son congéneres del litio.

La tabla periódica se divide en cuatro **bloques**. Los miembros de los bloques *s* y *p* se llaman, en su conjunto, **elementos del grupo principal**. Los elementos del bloque *d* (a menudo con

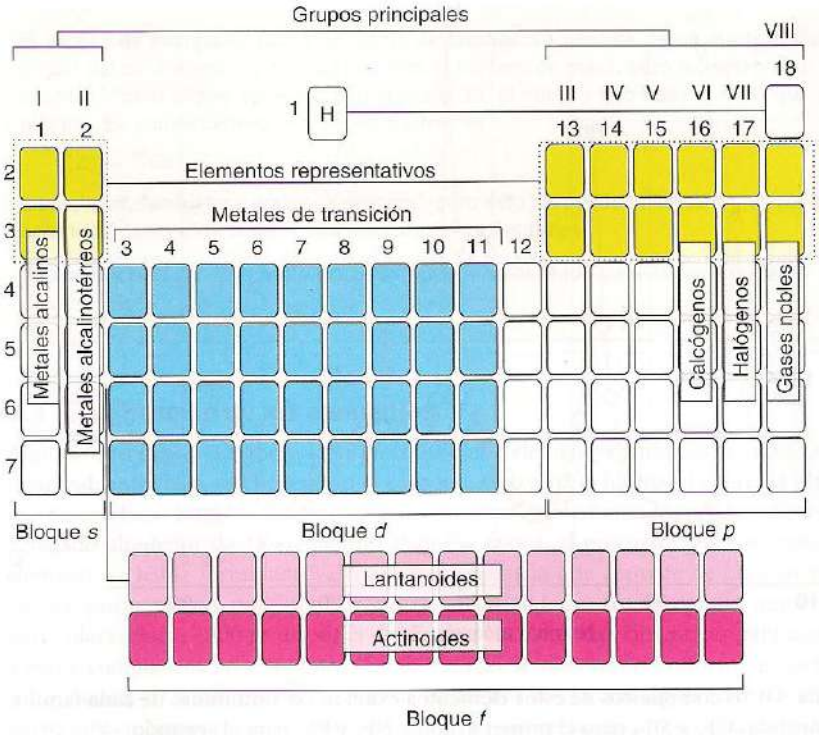


Figura 1.4 Estructura general de la tabla periódica. Compárese esta plantilla con la tabla completa que se encuentra en la cubierta interna para las identidades de los elementos pertenecientes a cada bloque.

excepción del grupo 12, el zinc, el cadmio y el mercurio) también se conocen colectivamente como **elementos de transición**. A su vez, los elementos del grupo *f* se dividen en una serie más ligera (números atómicos 57-71) llamada **lantanoides** (más conocida como "lantánidos") y una serie más pesada (números atómicos 89-103), denominada **actinoides** (comúnmente los "actínidos"). Para ahorrar espacio, el bloque *f* suele retirarse de su posición "verdadera" y colocarse debajo del resto de los elementos. En consecuencia, este arreglo en ocasiones se denomina **forma corta** de la tabla periódica. Los **elementos representativos** son los miembros de los tres primeros periodos de los elementos del grupo principal (del hidrógeno al argón).

En la ilustración mostramos tanto la numeración tradicional de los grupos principales (con los numerales romanos del I al VIII) como la recomendación actual de IUPAC, en la cual los grupos de los bloques *s*, *d* y *p* se numeran del 1 al 18. Los grupos del bloque *f* no se numeran porque cada renglón constituye una familia de elevada homogeneidad.

Estructuras de los átomos hidrogenoides

La organización de la tabla periódica es consecuencia directa de las variaciones periódicas en la estructura electrónica de los átomos. Para iniciar consideraremos que los átomos similares al hidrógeno o **átomos hidrogenoides** son aquéllos que tienen un solo electrón y, por tanto, no exhiben las complicaciones provenientes de las repulsiones electrón-electrón. Los átomos hidrogenoides incluyen iones como He^+ y C^{5+} (encontrados en el interior de las estrellas), así como al átomo de hidrógeno. Después utilizaremos los conceptos introducidos en éstos para describir las estructuras de los **átomos polielectrónicos**, que son átomos con más de un electrón.

1.4 Información espectroscópica

Puntos clave: Las observaciones espectroscópicas sobre los átomos de hidrógeno sugieren que un electrón puede ocupar sólo ciertos niveles de energía y que la emisión de frecuencias discretas de radiación electromagnética ocurre cuando un electrón hace una transición entre esos niveles.

Cuando el hidrógeno gaseoso se somete a una descarga eléctrica se emite radiación electromagnética. Si a esta radiación se le hace pasar a través de un prisma o una rejilla de difracción puede determinarse que está formada a su vez por una serie de diversos componentes, uno de las cua-

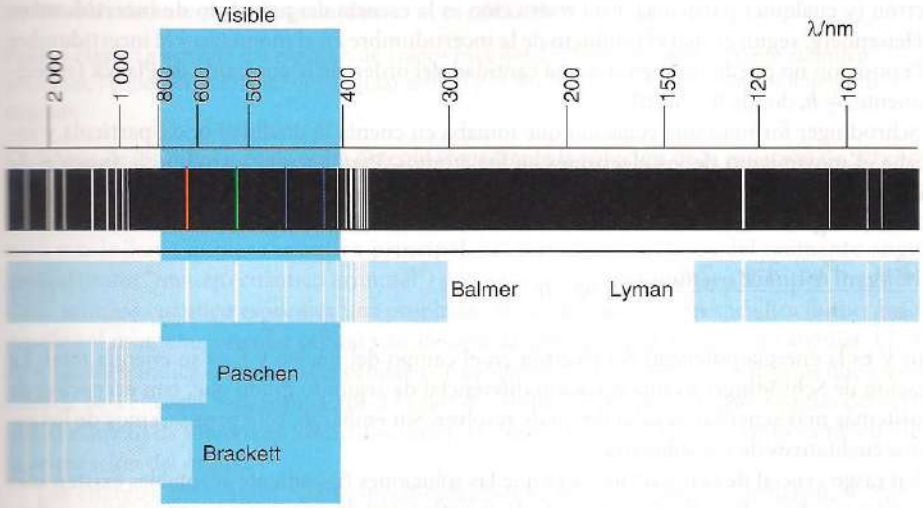


Figura 1.5 Espectro del hidrógeno atómico y su análisis en las series.

les pertenece a la región del ultravioleta, otro a la del visible y varios más a la región infrarroja del espectro electromagnético (fig. 1.5). Johann Rydberg, espectroscopista del siglo XIX, encontró que todas las longitudes de onda (λ, lambda) pueden describirse mediante la expresión

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{1.1}$$

donde R es la **constante de Rydberg**, una constante empírica con el valor $1.097 \times 10^7\ \text{m}^{-1}$. Las n son enteros, con $n_1 = 1, 2, \ldots$ y $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2 \ldots$ La serie con $n_1 = 1$ se llama *serie de Lyman* y cae en el ultravioleta. La serie con $n_1 = 2$ cae en la región del visible y se denomina *serie de Balmer*. La serie infrarroja incluye la *serie de Paschen* ($n_1 = 3$) y la *serie de Brackett* ($n_1 = 4$).

La estructura del espectro puede explicarse si se supone que la emisión de radiación tiene lugar cuando un electrón hace una transición del estado de energía $-hcR/n_2^2$ al estado de energía $-hcR/n_1^2$ y que la diferencia, que es igual a $hcR(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, es expelida como un fotón de energía hc/λ. Al igualar esas energías y cancelar hc obtenemos la ecuación 1.1.

Las interrogantes que hacen surgir estas observaciones son por qué la energía del electrón en el átomo se limita a los valores $-hcR/n^2$ y por qué R tiene el valor observado. Niels Bohr, en 1913, realizó un intento inicial por explicar estas características, para lo cual hizo uso de una forma primigenia de la teoría cuántica en la que él suponía que el electrón sólo podía existir en ciertas órbitas circulares. Aunque obtuvo el valor correcto de R, más tarde se demostró que su modelo era insostenible, pues entraba en conflicto con la versión de la teoría cuántica diseñada por Edwin Schrödinger y Werner Heisenberg en 1926.

1.5 Algunos principios de la mecánica cuántica

Puntos clave: Los electrones pueden comportarse como partículas o como ondas; la solución de la ecuación de Schrödinger da como resultado funciones de onda, que describen la ubicación y las propiedades de los electrones en los átomos. La probabilidad de encontrar un electrón en una ubicación dada es proporcional al cuadrado de la función de onda. Por lo general, las funciones de onda tienen regiones de amplitud positiva y negativa y pueden experimentar interferencia constructiva o destructiva con otras.

En 1924, Louis de Broglie planteó que, dado que podía considerarse que la radiación electromagnética está formada por partículas llamadas fotones que al mismo tiempo exhiben propiedades similares a las de las ondas, como la interferencia y la difracción, esto mismo podría ser cierto para el caso de los electrones. Esta naturaleza dual se denomina **dualidad onda-partícula**. Una consecuencia inmediata de la dualidad es que resulta imposible conocer, de manera simultánea, el momento lineal (el producto de la masa y la velocidad) y la ubicación de un

electrón (y cualquier partícula). Esta restricción es la esencia del **principio de incertidumbre** de Heisenberg, según el cual el producto de la incertidumbre en el momento y la incertidumbre en la posición no puede ser menor a una cantidad del orden de la constante de Planck (específicamente, $\frac{1}{2}\hbar$, donde $\hbar = h/2\pi$).

Schrödinger formuló una ecuación que tomaba en cuenta la dualidad onda-partícula y explicaba el movimiento de los electrones en los átomos. Para hacerlo introdujo la **función de onda**, ψ (psi), una función matemática de las coordenadas de posición x, y y z. La **ecuación de Schrödinger**, de la cual la función de onda es una solución, es

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{2m_e}{\hbar^2}(E-V)\psi=0 \qquad (1.2)$$

Aquí V es la energía potencial del electrón en el campo del núcleo y E es su energía total. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo grado que, con excepción de los sistemas más sencillos, resulta difícil de resolver. Sin embargo, sólo precisaremos de los aspectos cualitativos de sus soluciones.

Un rasgo crucial de la ecuación 1.2 es que las soluciones físicamente aceptables existen sólo para ciertos valores de E. Por consiguiente, la **cuantización** de energía, el hecho de que un electrón pueda poseer sólo ciertas energías discretas en un átomo, se desprende de manera natural de la ecuación de Schrödinger, en adición a la imposición de ciertos requerimientos ("condiciones de frontera") que restringen el número de soluciones aceptables.

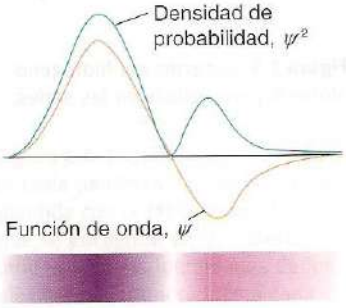


Figura 1.6 La interpretación de Born de la función de onda es que su cuadrado es una densidad de probabilidad. En un nodo hay una densidad de probabilidad cero. En la parte baja de la ilustración, la densidad de probabilidad se indica con la densidad del sombreado.

Una función de onda contiene toda la información dinámica posible acerca del electrón, incluidos dónde se encuentra y qué hace. De manera específica, la probabilidad de encontrar al electrón en un lugar determinado es proporcional al cuadrado de la función de onda en el punto ψ^2. De acuerdo con esta interpretación hay una alta probabilidad de encontrar el electrón donde ψ^2 es grande y el electrón estará ausente donde ψ^2 sea cero (fig. 1.6). La cantidad ψ^2 se llama **densidad de probabilidad** del electrón, la cual es una "densidad" en el sentido de que el producto de ψ^2 y el elemento de volumen infinitesimal $d\tau = dxdydz$ (donde τ es tau) es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón en ese volumen. La probabilidad será igual a ψ^2 si la función de onda se "normaliza" en el sentido de que

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \qquad (1.3)$$

donde la integración comprende todo el espacio accesible al electrón. Esta expresión simplemente establece que la probabilidad total de encontrar el electrón en algún lugar debe ser de 1. Puede conseguirse que una función de onda cumpla con esta condición si se multiplica por una *constante de normalización*, N, una constante numérica que asegura que la integral en la ecuación 1.3 será de hecho igual a 1.

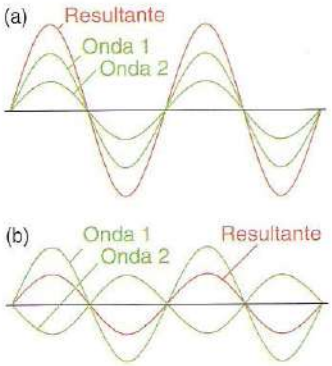


Figura 1.7 Las funciones de onda interfieren cuando se expanden en la misma región de espacio. (a) Si tienen el mismo signo en una región interferirán de manera constructiva y la función de onda total tendrá una mayor amplitud en la región. (b) Si tienen signos opuestos interferirán en forma destructiva y la superposición resultante tendrá una amplitud disminuida.

Al igual que otras ondas, las funciones de onda en general poseen regiones de amplitud —o signo— positiva y negativa. El signo de la función de onda tiene una importancia vital cuando dos funciones de onda se expanden en la misma región del espacio e interactúan. Entonces la región positiva de una función de onda puede adicionarse a la región positiva de la otra función de onda para generar una región de mayor amplitud. Este aumento se denomina **interferencia constructiva** (fig. 1.7a), lo cual se traduce en que si dos funciones de onda se expanden en la misma región de espacio, como ocurre cuando dos átomos están próximos, podrá haber una probabilidad significativamente elevada de encontrar partículas en esa región. Por el contrario, una región positiva de una función de onda puede ser anulada por una región negativa de la segunda función de onda (fig. 1.7b). Esta **interferencia destructiva** entre funciones de onda reducirá de manera considerable la probabilidad de que un electrón se encuentre en esa región. Como veremos, la interferencia de funciones de onda es de gran importancia en la explicación del enlace químico. Para dar seguimiento en las ilustraciones a los signos relativos de regiones diferentes de una función de onda, marcaremos las regiones de signo opuesto con sombreado oscuro y claro (en ocasiones blanco en lugar de claro).

1.6 Orbitales atómicos

La función de onda de un electrón en un átomo hidrogenoide se llama **orbital atómico**. Los orbitales atómicos hidrogenoides son fundamentales para interpretar la química inorgánica y dedicaremos algo de tiempo a describir sus configuraciones y significado.

(a) Niveles de energía hidrogenoides

Puntos clave: La energía del electrón de enlace está determinada por n, el número cuántico principal, l especifica el momento angular orbital y m_l especifica la orientación del momento angular.

Cada una de las funciones de onda obtenidas mediante la solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide está indicada de manera única por un conjunto de tres números enteros llamados **números cuánticos**. Estos números cuánticos se designan como n, l y m_l: a n se le llama **número cuántico principal**, l es el **número cuántico del momento angular orbital** (antes "número cuántico azimutal") y m_l se conoce como **número cuántico magnético**. Cada número cuántico especifica una propiedad física del electrón: n especifica la energía, l da nombre al momento angular orbital y m_l designa la orientación del momento angular. El valor de n también indica el tamaño del orbital, con orbitales de alta energía más difusos que los orbitales de baja energía, más compactos. El valor de l indica asimismo la forma angular del orbital, con el número de lóbulos en aumento conforme l se incrementa. El valor de m_l también indica la orientación del orbital.

Las energías permitidas están especificadas por el número cuántico principal, n. Para un átomo hidrogenoide de número atómico Z, están dadas por

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \tag{1.4}$$

donde $n = 1, 2, 3\ldots$ y

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 c\varepsilon_0^2} \tag{1.5}$$

(Las constantes fundamentales en esta expresión se presentan dentro de la cubierta posterior.) El valor numérico de R es $1.097 \times 10^7\ \text{m}^{-1}$, en excelente acuerdo con el valor empírico determinado espectroscópicamente. Para referencia futura, el valor hcR corresponde a 13.6 eV. El cero de energía (correspondiente a $n = \infty$) corresponde a un electrón y un núcleo que están muy separados y son estacionarios. Los valores positivos de la energía corresponden a estados de no enlace del electrón en los que pueden viajar a cualquier velocidad y, en consecuencia, poseen cualquier energía. Todas las energías dadas por la ecuación 1.4 son negativas, lo que significa que la energía del electrón en un estado de enlace es más baja que la de un electrón y un núcleo estacionarios muy ampliamente separados. Por último, como la energía es proporcional a $1/n^2$, los niveles de energía convergen a medida que ésta aumenta (se vuelve menos negativa; fig. 1.8).

El valor de l especifica la magnitud del momento angular orbital a través de $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$, con $l = 0, 1, 2,\ldots$ Podemos pensar en l como un indicador de la velocidad a la cual circula el electrón alrededor del núcleo. Como veremos en breve, el tercer número cuántico m_l especifica la orientación de este momento; por ejemplo, si la circulación sigue o no el sentido del giro de las manecillas del reloj.

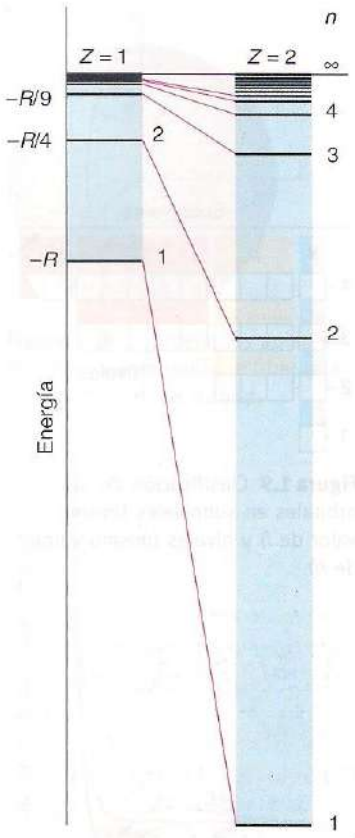


Figura 1.8 Niveles de energía cuantizada de un átomo de H ($Z = 1$) y de un ion He^+ ($Z = 2$). Los niveles de energía de un átomo hidrogenoide son proporcionales a Z^2.

(b) Niveles, subniveles y orbitales

Puntos clave: Todos los orbitales con un valor dado de n pertenecen al mismo nivel, todos los orbitales de un nivel dado con el mismo valor de l pertenecen al mismo subnivel, y los orbitales individuales se distinguen por el valor de m_l.

En un átomo hidrogenoide, todos los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía y se dice que son **degenerados**. Por consiguiente, el número cuántico principal define una serie de **niveles** del átomo, o conjuntos de orbitales con el mismo valor de n y, en consecuencia, con la misma energía y aproximadamente el mismo grado radial.

Los orbitales pertenecientes a cada nivel se clasifican en **subniveles** que se distinguen por un número cuántico l. Para un valor dado de n, el número cuántico l puede tener los valores $l = 0, 1,\ldots, n-1$, dando n diferentes valores en todo. Por ejemplo, el nivel con $n = 1$ posee un solo subnivel con $l = 0$; el nivel con $n = 2$ consta de dos subniveles, uno con $l = 0$ y el otro con $l = 1$; el

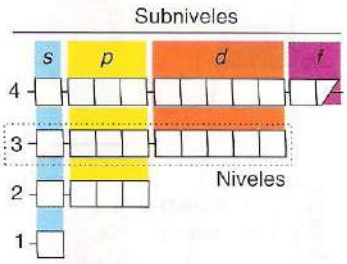


Figura 1.9 Clasificación de los orbitales en subniveles (mismo valor de l) y niveles (mismo valor de n).

nivel con $n = 3$ consiste en tres subniveles con valores de l equivalentes a 0, 1 y 2. Es una práctica común referirse a cada subnivel mediante una letra:

Valor de l	0	1	2	3	4	...
Designación orbital	s	p	d	f	g	...

Para la mayoría de los propósitos en química, nos basta con considerar sólo los subniveles s, p, d y f.

Un subnivel con un número cuántico l consiste de $2l + 1$ orbitales individuales, que se distinguen por medio del **número cuántico magnético**, m_l, que puede tener los valores enteros $2l + 1$ de $+l$ a $-l$. Este número cuántico especifica el componente del momento angular orbital alrededor de un eje arbitrario (por lo general designado como z) pasando a través del núcleo. Así, el subnivel d de un átomo ($l = 2$) consiste de cinco orbitales atómicos individuales que se distinguen mediante los valores $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$.

La conclusión práctica para la química a partir de estos puntos es que en un subnivel s ($l = 0$) sólo hay un orbital, el único con $m_l = 0$: este orbital se denomina **orbital s**. En un subnivel p ($l = 1$) existen tres orbitales con números cuánticos $m_l = +1, 0, -1$, que se llaman **orbitales p**. Los cinco orbitales de un subnivel d ($l = 2$) se llaman **orbitales d**, y así sucesivamente (fig. 1.9).

Ejemplo 1.2 Identificación de orbitales a partir de números cuánticos

¿Qué conjunto de orbitales es definido por $n = 4$ y $l = 1$? ¿Cuántos orbitales existen en este conjunto?

Respuesta El número cuántico principal n identifica el nivel y el número cuántico secundario l identifica al subnivel. El subnivel con $l = 1$ consta de orbitales p. Los valores permitidos de $m_l = l, l - 1, \ldots, -l$ dan el número de orbitales de ese tipo. En este caso, $m_l = +1$, 0 y -1. Por consiguiente, hay tres orbitales $4p$.

Autoevaluación 1.2 ¿Qué conjunto de orbitales se define con los números cuánticos $n = 3$ y $l = 2$? ¿Cuántos orbitales hay en este conjunto?

(c) Espín electrónico

Puntos clave: El momento angular intrínseco del espín de un electrón se define con los números cuánticos s y m_s. Se necesitan cuatro números cuánticos para definir el estado de un electrón en un átomo hidrogenoide.

Además de los tres números cuánticos requeridos para especificar la distribución espacial de un electrón en un átomo hidrogenoide, se necesitan dos más para definir el estado de un electrón. Estos números cuánticos adicionales se relacionan con el momento angular intrínseco de un electrón, su **espín**. Este evocativo nombre hace posible considerar que un electrón posee un momento angular que surge de un movimiento giratorio, parecido a la rotación de un planeta en su órbita anual alrededor del Sol. Sin embargo, el espín es una propiedad puramente mecanicocuántica y difiere en gran medida de su homónimo.

El espín es descrito por dos números cuánticos: s y m_s. El primero es el análogo de l para el movimiento orbital, pero se restringe a un valor único y que no cambia, $s = \frac{1}{2}$. La magnitud del momento angular del espín está representada por la expresión $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$, de modo que para un electrón esta magnitud se fija en $\frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$, para cualquier electrón. El segundo número cuántico, el **número cuántico magnético del espín**, m_s, puede tomar sólo dos valores: $+\frac{1}{2}$ (giro en el sentido contrario al de las manecillas del reloj, imaginado desde arriba) y $-\frac{1}{2}$ (giro en el sentido de las manecillas del reloj). Los dos estados suelen representarse por medio de dos flechas: ↑ ("giro hacia arriba", $m_s = +\frac{1}{2}$) y ↓ ("giro hacia abajo", $m_s = -\frac{1}{2}$) o mediante las letras griegas α y β, respectivamente.

Debido a que el estado del espín de un electrón debe especificarse si el estado del átomo se va a especificar en su totalidad, es común decir que el estado de un electrón en un átomo hidrogenoide está caracterizado por cuatro números cuánticos: n, l, m_l y m_s (el quinto número cuántico, s, está fijo en $\frac{1}{2}$).

(d) Variación radial de orbitales atómicos

Puntos clave: Las regiones donde las funciones de onda pasan a través de cero se llaman nodos; un orbital s tiene amplitud distinta de cero en el núcleo y los demás orbitales (aquellos con $l > 0$) se desvanecen en el núcleo.

Por lo general, los químicos encuentran adecuado utilizar representaciones visuales de orbitales atómicos en vez de expresiones matemáticas; sin embargo, es necesario estar conciente de las expresiones matemáticas en las que se basan esas representaciones.

En la tabla 1.2 se presentan las expresiones matemáticas para algunos de los orbitales atómicos hidrogenoides. Como la energía potencial de un electrón en el campo de un núcleo es esféricamente simétrica (es proporcional a Z/r e independiente de la orientación relativa al núcleo), los orbitales se expresan mejor en términos de las coordenadas polares esféricas definidas en la figura 1.10. En estas coordenadas, todos los orbitales tienen la forma

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \tag{1.3}$$

Esta expresión y las entradas de la tabla pueden parecer un tanto complicadas, pero manifiestan la simple idea de que un orbital hidrogenoide puede escribirse como el producto de una función radial $R(r)$ y una función $Y(\theta, \phi)$ de las coordenadas angulares. La función de onda radial expresa la variación del orbital con la distancia partiendo del núcleo y la función de onda angular expresa la forma angular del orbital. Los sitios donde la función de onda radial pasa a través del cero (no simplemente se vuelve cero) se llaman **nodos radiales** y los planos en los que la función de onda angular pasa a través de cero se denominan **nodos angulares** o **planos nodales**.

Las figuras 1.11 y 1.12 muestran la variación radial de los orbitales atómicos. Un orbital 1*s*, la función de onda con $n = 1$, $l = 0$ y $m_l = 0$, decae en forma exponencial con la distancia desde el núcleo y nunca pasa por cero. Todos los orbitales decaen de manera exponencial en distancias lo suficientemente grandes del núcleo, pero algunos orbitales oscilan a través del cero cerca del núcleo y, en consecuencia, tienen uno o más nodos radiales antes de comenzar su decaimiento exponencial final. Un orbital con números cuánticos n y l tiene, en general, $n - l - 1$ nodos radiales. Esta oscilación es evidente en el orbital 2*s*, el orbital con $n = 2$, $l = 0$ y $m_l = 0$, que pasa por cero una vez y, por lo tanto, posee un nodo radial. Un orbital 3*s* pasa a través de cero dos veces y por ello tiene dos nodos radiales. Un orbital 2*p* (uno de tres orbitales con $n = 2$ y $l = 1$) carece de nodos radiales porque su función de onda radial no pasa a través de cero en ningún momento; sin embargo, un orbital 2*p*, como *todos* los orbitales distintos de los orbitales *s*, es cero en el núcleo. Aun cuando un electrón en un orbital *s* pueda hallarse en el núcleo, un elec-

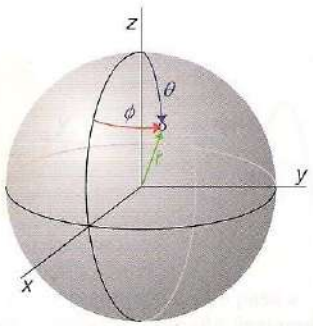


Figura 1.10 Coordenadas polares esféricas: r es el radio, θ (theta) la colatitud y ϕ (fi) el azimut.

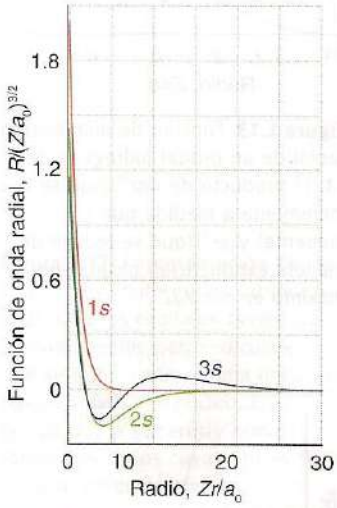


Figura 1.11 Funciones de onda radial de los orbitales hidrogenoides 1*s*, 2*s* y 3*s*. Nótese que el número de nodos radiales es 0, 1 y 2, respectivamente. Cada orbital tiene una amplitud distinta de cero en el núcleo (en $r = 0$).

Tabla 1.2 Orbitales hidrogenoides

(a) Funciones de onda radial

$R_{nl}(r) = f(r)(Z/a_0)^{3/2}e^{-\rho/2}$

donde a_0 es el radio de Bohr (53 pm) y $\rho = 2Zr/na_0$

n	L	$f(r)$
1	0	2
2	0	$(1/2\sqrt{2})(2-\rho)$
2	1	$(1/2\sqrt{6})\rho$
3	0	$(1/9\sqrt{3})(6-6\rho+\rho^2)$
3	1	$(1/9\sqrt{6})(4-\rho)\rho$
3	2	$(1/9\sqrt{30})\rho^2$

(b) Funciones de onda angular

$Y_{lm_l}(\theta,\phi) = (1/4\pi)^{1/2}y(\theta,\phi)$

l	m_l	$y(\theta, \phi)$
0	0	1
1	0	$3^{1/2}\cos\theta$
1	±1	$3(3/2)^{1/2}\,\text{sen}\,\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(5/4)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	±1	$3(15/4)^{1/2}\cos\theta\,\text{sen}\,\theta e^{\pm i\phi}$
2	±2	$(15/8)^{1/2}\,\text{sen}^2\,\theta e^{\pm 2i\phi}$

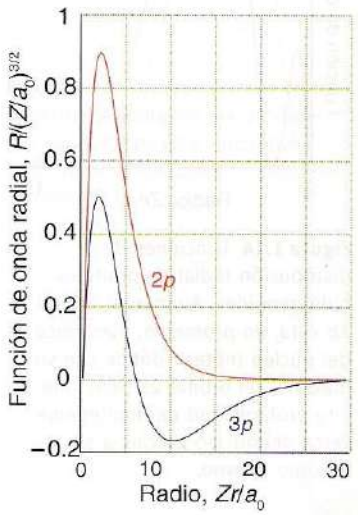


Figura 1.12 Funciones de onda radial de los orbitales hidrogenoides 2*p* y 3*p*. Nótese que el número de nodos radiales es 0 y 1, respectivamente. Cada orbital tiene una amplitud de cero en el núcleo (en $r = 0$).

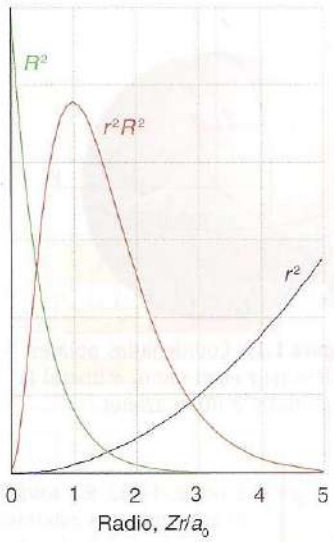


Figura 1.13 Función de distribución radial de un orbital hidrogenoide 1*s*. El producto de $4\pi r^2$ (que se incrementa a medida que r aumenta) y ψ^2 (que se reduce de manera exponencial) alcanza un máximo en $r = a_0/Z$.

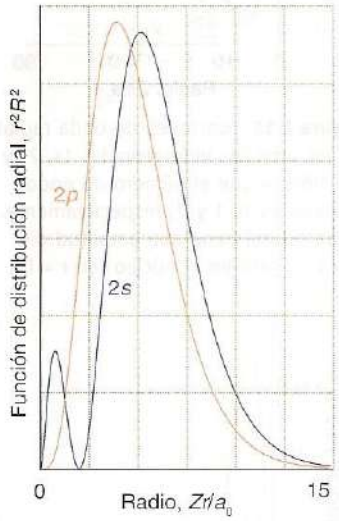


Figura 1.14 Funciones de distribución radial de orbitales hidrogenoides. Aunque el orbital 2*p* está, *en promedio*, más cerca del núcleo (nótese dónde cae su máximo), el orbital 2*s* tiene una alta probabilidad de mantenerse cerca del núcleo gracias a su máximo interno.

trón en cualquier otro tipo de orbital no podrá encontrarse allí. Pronto veremos que este detalle aparentemente menor, que es resultado de la ausencia del momento angular orbital cuando $l = 0$, es uno de los conceptos clave para entender la tabla periódica.

(e) Función de distribución radial

Punto clave: Una función de distribución radial determina la probabilidad de que un electrón se encuentre a una cierta distancia del núcleo, sin importar su dirección.

La fuerza culómbica que enlaza al electrón se centra en el núcleo, de modo que es importante conocer la probabilidad de encontrar un electrón a una distancia dada de éste, sin importar su dirección. Esta información permite juzgar cuán fuerte se encuentra enlazado el electrón. La probabilidad total de encontrar al electrón en una capa esférica de radio r y espesor dr está dada por la integral de $\psi^2 d\tau$ sobre todos los ángulos. Este resultado a menudo se representa como $P(r)dr$, donde $P(r)$ se denomina **función de distribución radial**. En general,

$$P(r) = r^2R(r)^2 \tag{1.7}$$

(Para orbitales *s*, esta expresión es igual a $P = 4\pi r^2\psi^2$.) Si conocemos el valor de P en un cierto radio r, podremos establecer la probabilidad de encontrar al electrón en algún lugar de la capa de grosor dr para ese radio simplemente multiplicando P por dr. En general, una función de distribución radial para un orbital en un nivel de número cuántico principal n posee $n - 1$ máximos, siendo el máximo exterior el más alto.

Como la función de onda de un orbital 1*s* se reduce de manera exponencial con la distancia al núcleo y r^2 se incrementa, la función de distribución radial de un orbital 1*s* pasa a través de un máximo (fig. 1.13). Por consiguiente, hay una distancia a la cual es muy probable que se encuentre al electrón. En general, esta distancia de mayor probabilidad se reduce a medida que la carga nuclear aumenta (porque el electrón es atraído con mayor fuerza hacia el núcleo) y específicamente

$$r_{\text{máx}} + \frac{a_0}{Z} \tag{1.8}$$

donde a_0 es el **radio de Bohr**, $a_0 = \varepsilon_0 h^2 \pi m_e e^2$, una cantidad que ya aparecía en la formulación de Bohr para su modelo del átomo, equivalente a 52.9 pm. El valor de la distancia más probable a la que se hallará al electrón aumenta a medida que n se incrementa, ya que cuanto más alta sea la energía, más probable será que el electrón se encuentre lejos del núcleo.

Ejemplo 1.3 Interpretación de las funciones de distribución radial

La figura 1.14 muestra las funciones de distribución radial para los orbitales hidrogenoides 2*s* y 2*p*. ¿Qué orbital da al electrón la mayor probabilidad de aproximarse al núcleo?

Respuesta La función de distribución radial de un orbital 2*p* se aproxima a cero cerca del núcleo con mayor rapidez que la de un electrón 2*s*. Esta diferencia es el resultado de que un orbital 2*p* posee una amplitud de cero en el núcleo como consecuencia de su momento angular orbital. De esta manera, el electrón 2*s* tiene mayor probabilidad de aproximarse cerca del núcleo.

Autoevaluación 1.3 ¿Qué orbital, 3*p* o 3*d*, da al electrón mayor probabilidad de encontrarse cerca del núcleo?

(f) Variación angular de los orbitales atómicos

Puntos clave: La superficie límite de un orbital indica la región de espacio dentro de la cual es más probable que se encuentre al electrón; los orbitales con número cuántico l tienen l planos nodales.

Un orbital *s* tiene la misma amplitud a una distancia dada del núcleo independientemente de cuáles sean las coordenadas angulares del punto de interés, es decir, un orbital *s* es esféricamente simétrico. El orbital suele ser representado por una superficie esférica con el núcleo en su centro. La superficie se denomina **superficie límite** del orbital y define la región de espacio dentro de la cual hay una alta probabilidad (por lo general del 75%) de encontrar al electrón. La superficie límite de cualquier orbital *s* es esférica (fig. 1.15).

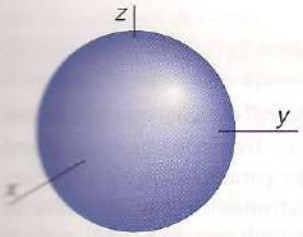


Figura 1.15 Superficie límite esférica de un orbital *s*.

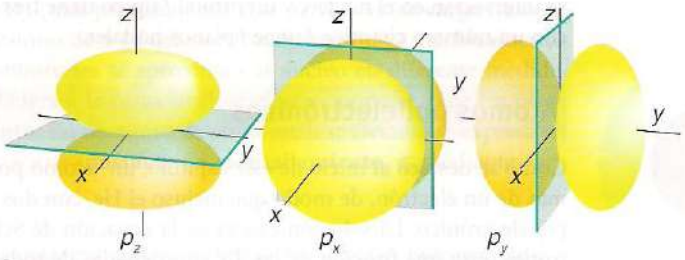


Figura 1.16 Superficies límite de orbitales *p*. Cada orbital posee un plano nodal que pasa a través del núcleo. Por ejemplo, el plano nodal del orbital *pz* es el plano *xy*. La parte ligeramente sombreada tiene una amplitud positiva, mientras que la más sombreada es negativa.

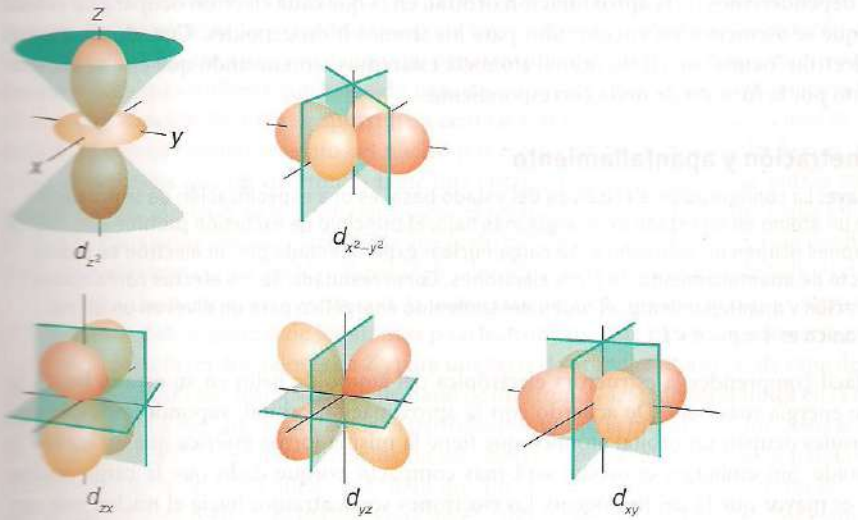


Figura 1.17 Representación de las superficies límite de los orbitales *d*. Cuatro de los orbitales tienen dos planos nodales perpendiculares que se intersectan en una línea que pasa a través del núcleo. En el orbital d_{z^2}, la superficie nodal forma dos conos cuyos ápices se encuentran en el núcleo.

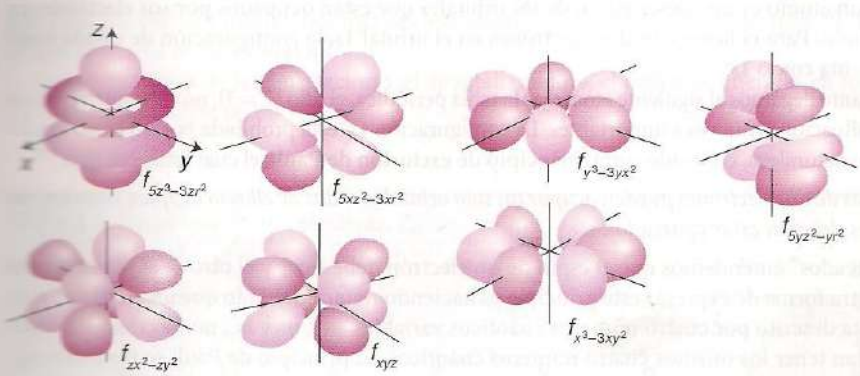


Figura 1.18 Representación de las superficies límite de los orbitales *f*. A veces es posible encontrar otras representaciones (con formas distintas).

Todos los orbitales con $l > 0$ tienen amplitudes que varían con el ángulo. En la representación gráfica más común, las superficies de enlace de los tres orbitales *p* de un nivel dado son idénticas, excepto porque sus ejes caen paralelos sobre cada uno de los tres ejes cartesianos centrados en el núcleo, y cada uno posee un plano nodal que pasa por el núcleo (fig. 1.16). Estas representaciones son las que dan lugar a las asignaciones p_x, p_y y p_z, que son alternativas al uso de m_l para nombrar a los orbitales individuales. Cada orbital *p* tiene un solo plano nodal; por ejemplo, un orbital p_z es proporcional a cos θ (véase la tabla 1.2), de modo que su función de onda se desvanece en cualquier lugar del plano correspondiente a $\theta = 90°$ (el plano *xy*). Un electrón no podrá ser hallado en ningún sitio del plano nodal, el cual corta a la función de onda a la altura del núcleo y separa a las regiones de signo positivo y negativo.

Las superficies límite y las etiquetas que utilizamos para los orbitales *d* y *f* se muestran en las figuras 1.17 y 1.18, respectivamente. Nótese que un orbital *d* típico tiene dos planos nodales que

se intersectan en el núcleo, y un orbital *f* típico tiene tres planos nodales. En general, un orbital con un número cuántico *l* tiene *l* planos nodales.

Átomos polielectrónicos

Como se destacó al inicio de este capítulo, un "átomo polielectrónico" es aquel que cuenta con más de un electrón, de modo que incluso el He, con dos electrones, técnicamente es un átomo polielectrónico. La solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un átomo con N electrones sería una función de las $3N$ coordenadas de todos los electrones. No hay esperanza de encontrar fórmulas exactas para funciones tan complicadas; sin embargo, es posible realizar cálculos numéricos con programas de cómputo de fácil acceso para obtener las energías precisas y las densidades de probabilidad. El costo de la precisión numérica, no obstante, se refleja en la pérdida de la capacidad para visualizar las soluciones. Para la mayor parte de la química inorgánica dependeremos de la **aproximación orbital**, en la que cada electrón ocupará un orbital atómico que se asemeja a los encontrados para los átomos hidrogenoides. Cuando afirmemos que un electrón "ocupa" un cierto orbital atómico, estaremos sentenciando que éste se encuentra descrito por la función de onda correspondiente.

1.7 Penetración y apantallamiento

Puntos clave: La configuración electrónica del estado basal es una especificación de la ocupación orbital de un átomo en su estado de energía más bajo. El principio de exclusión prohíbe que más de dos electrones ocupen un solo orbital. La carga nuclear experimentada por un electrón se reduce por el efecto de apantallamiento de otros electrones. Como resultado de los efectos combinados de penetración y apantallamiento, el orden del contenido energético para un nivel en un átomo polielectrónico es $s < p < d < f$.

Es muy fácil comprender la estructura electrónica del átomo de helio en su **estado basal**, su estado de energía más bajo. De acuerdo con la aproximación orbital, supondremos que ambos electrones ocupan un orbital atómico que tiene la misma forma esférica que un orbital 1*s* hidrogenoide. Sin embargo, el orbital será más compacto porque dado que la carga nuclear del helio es mayor que la del hidrógeno, los electrones serán atraídos hacia el núcleo más cercanamente de lo que se encuentra el electrón de un átomo de H. La **configuración** de estado basal de un átomo es una descripción de los orbitales que están ocupados por sus electrones en dicho estado. Para el helio, con dos electrones en el orbital 1*s*, la configuración de estado basal se representa como $1s^2$.

En cuanto llegamos al siguiente átomo de la tabla periódica, el litio ($Z = 3$), nos encontramos con diversas situaciones nuevas e importantes. La configuración $1s^3$ está prohibida por un rasgo fundamental de naturaleza, conocido como **principio de exclusión de Pauli**, el cual establece que:

> *No más de dos electrones pueden ocupar un solo orbital y, si dos de ellos lo ocupan, entonces sus espines deberán estar apareados.*

Por "apareados" entendemos que el espín de un electrón debe ser ↑ y el otro ↓; el par se denota así: ↑↓. Otra forma de expresar este principio es haciendo notar que, dado que un electrón en un átomo esta descrito por cuatro números cuánticos variables, n, l, m_l y m_s, no hay dos electrones que puedan tener los mismos cuatro números cuánticos. El principio de Pauli se planteó originalmente para explicar la ausencia de ciertas transiciones en el espectro del helio atómico.

Debido a que la configuración $1s^3$ está prohibida por el principio de exclusión de Pauli, el tercer electrón debe ocupar un orbital del siguiente nivel, el nivel con $n = 2$. La interrogante que surge ahora es si el tercer electrón ocupará el orbital 2*s* o uno de los tres orbitales 2*p*. Para resolver esta cuestión, necesitamos examinar las energías de los dos subniveles y el efecto de los otros electrones del átomo. Si bien los orbitales 2*s* y 2*p* tienen la misma energía en un átomo hidrogenoide, los datos y cálculos espectroscópicos muestran que éste no es el caso para un átomo polielectrónico.

En la aproximación orbital trataremos la repulsión interelectrónica de una manera similar suponiendo que la carga electrónica se encuentra esféricamente distribuida alrededor del núcleo. Así, cada electrón se mueve en el campo de atracción del núcleo y experimenta una carga repulsiva promedio proveniente de los demás electrones. De acuerdo con la electrostática clásica, el campo que surge de una distribución esférica de carga equivale al campo generado por una carga puntual en el centro de la distribución (fig. 1.19). Esta carga negativa reduce la

carga real del núcleo, Ze, a $Z_{ef}e$, donde Z_{ef} (más precisamente, $Z_{ef}e$) se denomina **carga nuclear efectiva**. Dicha carga depende de los valores de n y l del electrón de interés, ya que los electrones ubicados en diferentes niveles y subniveles se aproximan al núcleo en diferente medida. La reducción de la carga nuclear verdadera a la carga nuclear efectiva por efecto de los otros electrones se denomina **apantallamiento**. En ocasiones la carga nuclear efectiva se expresa en términos de la carga nuclear verdadera y una **constante de apantallamiento**, σ, mediante

$$Z_{ef} = Z - \sigma$$

La constante de apantallamiento puede determinarse si se ajustan los orbitales hidrogenoides a los calculados en forma numérica.

En la medida en la que un electrón pueda aproximarse al núcleo, más cercano será el valor de Z_{ef} al de Z mismo ya que el electrón sufrirá menores repulsiones por parte de los otros electrones presentes en el átomo. Con esto en mente, considérese un electrón $2s$ en el átomo de Li. Hay una probabilidad distinta de cero de que el electrón $2s$ pueda encontrarse dentro del nivel $1s$ y que experimente la carga nuclear completa (fig. 1.20). La presencia de un electrón dentro de los niveles de otros electrones se denomina **penetración**. Un electrón $2p$ no penetra a través del **kernel** —las capas internas que han sido llenadas con electrones— con tanta efectividad debido a que su función de onda se aproxima a cero en el núcleo. Como consecuencia de ello, éste sufrirá un mayor apantallamiento del núcleo por efecto de los electrones del kernel. Podemos concluir entonces que un electrón $2s$ tiene una energía más baja (esto es, se enlaza con mayor fuerza) que un electrón $2p$ y, por lo tanto, que el orbital $2s$ será ocupado antes que los orbitales $2p$ dando una configuración electrónica de estado basal para el Li de $1s^2 2s^1$. Esta configuración suele representarse como $[He]2s^1$, donde [He] denota el kernel del átomo de helio, $1s^2$.

El patrón de energías en el litio, con $2s$ más bajo que $2p$ y en general con ns menor que np, es una característica general de los átomos polielectrónicos. Este patrón puede verse en la tabla 1.3, donde se incluyen los valores de Z_{ef} para una serie de orbitales atómicos de capa de valencia en la configuración electrónica de estado basal de los átomos. La tendencia típica en la carga nuclear efectiva es a aumentar a lo largo del periodo, porque en la mayoría de los casos el aumento en la carga nuclear en grupos sucesivos no es cancelado por el electrón adicional. Los valores presentados en la tabla también confirman que un electrón s en el nivel externo de un átomo por lo general está menos apantallado que un electrón p de ese mismo nivel. Por ejemplo, $Z_{ef} = 5.13$ para un electrón $2s$ en un átomo de F, mientras que para un electrón $2p$, $Z_{ef} = 5.10$, un valor más bajo. De manera similar, la carga nuclear efectiva es mayor para un electrón en un orbital np que para uno en un orbital nd.

Como resultado de la penetración y el apantallamiento, el orden de energías en los átomos polielectrónicos suele ser

$$ns < np < nd < nf$$

Tabla 1.3 Cargas nucleares efectivas, Z_{ef}

	H							He
Z	1							2
1s	1.00							1.69
	Li	**Li**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
1s	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51
2s	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23
2p	6.80	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01
3s	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76
3p			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76

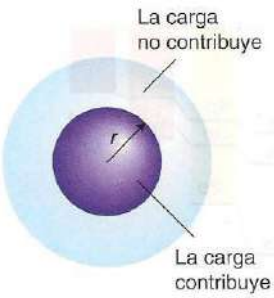


Figura 1.19 El electrón en el radio r experimenta una repulsión de la carga total dentro de la esfera de radio r; la carga fuera de este radio no tiene efecto neto.

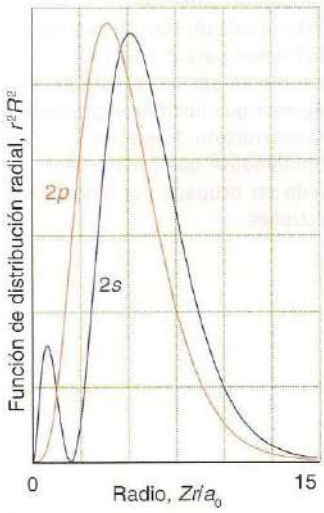


Figura 1.20 La penetración de un electrón $2s$ a través del kernel interno es mayor que la de un electrón $2p$ debido a que este último se desvanece en el núcleo. Por lo tanto, los electrones $2s$ están menos apantallados que los electrones $2p$.

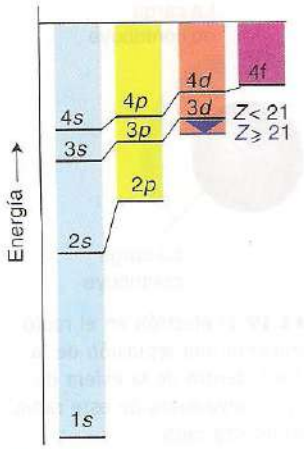


Figura 1.21 Diagrama esquemático de los niveles de energía de un átomo polielectrónico con $Z < 21$ (hasta el calcio). Hay un cambio en el orden para $Z \geq 21$ (del escandio en adelante). Éste es el diagrama que justifica el principio de construcción progresiva, permitiéndose que cada orbital pueda ser ocupado por hasta dos electrones.

porque en un nivel dado, los orbitales *s* son los más penetrantes y los orbitales *f* son los menos penetrantes. El efecto global de la penetración y el apantallamiento se describe en el diagrama de niveles de energía para un átomo neutro de la figura 1.21.

En la figura 1.22 se resumen las energías de los orbitales a lo largo de la tabla periódica. Los efectos son muy sutiles y el orden de los orbitales depende en gran medida de la cantidad de electrones presentes en el átomo y puede cambiar si se presenta ionización. Por ejemplo, los efectos de la penetración son muy pronunciados para los electrones 4*s* en K y Ca, y en esos átomos los orbitales 4*s* poseen menor energía que los orbitales 3*d*. Sin embargo, del Sc al Zn, los orbitales 3*d* en los átomos neutros se ubican cerca pero más abajo que los orbitales 4*s*. En los átomos del Ga ($Z = 31$) en adelante, los orbitales 3*d* caen muy por debajo del orbital 4*s* en energía, y los electrones externos son, sin ambigüedad, los de los subniveles 4*s* y 4*p*.

1.8 Principio de construcción progresiva

Las configuraciones electrónicas de estado basal de los átomos polielectrónicos son determinadas experimentalmente por medio de la espectroscopia y se resumen en el *Apéndice* 2. Para poder comprenderlas necesitamos considerar tanto los efectos de la penetración y el apantallamiento en las energías de los orbitales como el papel que desempeña el principio de exclusión de Pauli. El **principio de construcción progresiva** (también conocido como *principio de Aufbau* y descrito más adelante) es un procedimiento que nos conduce a configuraciones para el estado basal plausibles. No es infalible, pero constituye un excelente punto de inicio para el análisis; además, como veremos, proporciona un marco teórico para comprender la estructura y las implicaciones de la tabla periódica.

(a) Configuraciones electrónicas de estado basal

Puntos clave: El orden de ocupación de los orbitales atómicos sigue la secuencia 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*,... Los orbitales degenerados son ocupados de manera individual antes de ser doblemente ocupados; para los orbitales *d* y *f* se presentan ciertas modificaciones en el orden de ocupación.

De acuerdo con el principio de construcción progresiva, los orbitales de los átomos neutros se tratan como si estuvieran ocupados siguiendo un orden que está en función tanto del número cuántico principal como de la penetración y el apantallamiento:

Orden de ocupación: 1*s* 2*s* 2*p* 3*s* 3*p* 4*s* 3*d* 4*p*. . .

Cada orbital puede dar cabida hasta dos electrones; así, los tres orbitales de un subnivel *p* pueden acomodar un total de seis electrones y los cinco orbitales de un subnivel *d* pueden acomodar hasta 10 electrones. Se espera entonces que las configuraciones de estado basal de los primeros cinco elementos sean

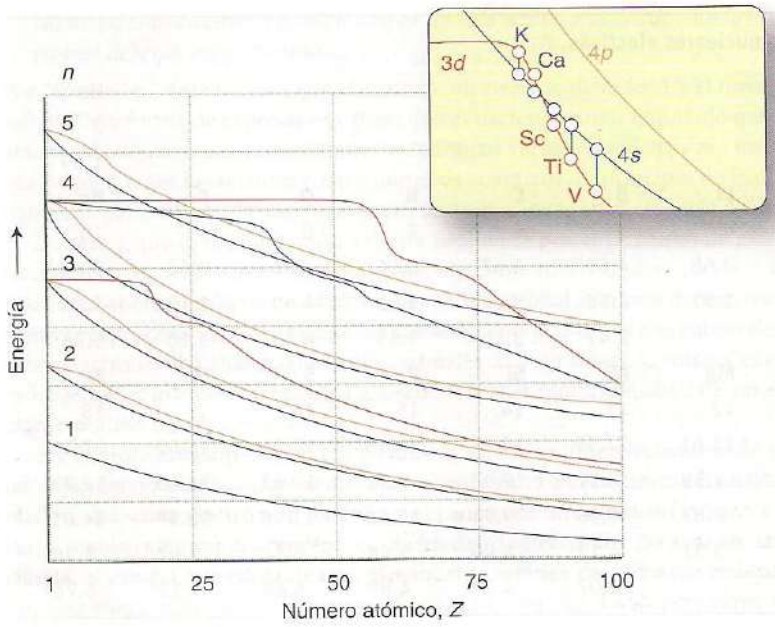


Figura 1.22 Una representación más detallada de los niveles de energía de los átomos polielectrónicos en la tabla periódica. El recuadro muestra una vista ampliada del orden alrededor de $Z = 20$, donde se inicia la serie 3*d* de los elementos.

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$

Este orden es consistente con la experimentación. Si más de un orbital de la misma energía está disponible para ser ocupado, como cuando los orbitales $2p$ comienzan a llenarse en el B y el C, haremos uso de la **regla de Hund**:

Cuando más de un orbital posee la misma energía, los electrones ocuparán orbitales separados y lo harán con espines paralelos (↑↑).

La ocupación de diferentes orbitales (por ejemplo, un orbital p_x y un orbital p_y) puede entenderse en términos de las interacciones repulsivas más débiles que se presentan entre electrones que ocupan diferentes regiones del espacio (electrones en orbitales diferentes) en comparación con los que ocupan una misma región del espacio (electrones en el mismo orbital). El requerimiento de espines paralelos para los electrones que ocupan los diferentes orbitales es consecuencia de un efecto mecanicocuántico llamado **correlación de espines**, la tendencia de dos electrones con espines paralelos a apartarse entre sí y, por lo tanto, a repelerse en menor medida. Un resultado de este efecto es que los niveles semillenos de electrones con espines paralelos son particularmente estables. Por ejemplo, el estado basal del átomo de cromo es $4s^1 3d^5$ y no $4s^2 3d^4$. Más adelante en este capítulo se verán otros ejemplos del efecto de la correlación de espines.

Es arbitrario establecer cuál de los orbitales de un subnivel p va a ser ocupado primero ya que éstos son degenerados, si bien es común adoptar el orden alfabético p_x, p_y, p_z. Entonces, del principio de construcción progresiva se desprende que la configuración de estado basal para el C será $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, o, de manera más sencilla, $1s^2 2s^2 2p^2$. Si reconocemos al kernel del helio ($1s^2$), una notación aún más simplificada será [He] $2s^2 2p^2$, y podemos pensar que la estructura electrónica de valencia del átomo consta de dos electrones $2s$ apareados y dos electrones $2p$ paralelos que rodean a un kernel de helio. Las configuraciones electrónicas en los restantes elementos del periodo son de manera similar:

C	N	O	F	Ne
[He]$2s^2 2p^2$	[He]$2s^2 2p^3$	[He]$2s^2 2p^4$	[He]$2s^2 2p^5$	[He]$2s^2 2p^6$

La configuración $2s^2 2p^6$ del neón es otro ejemplo de una **capa cerrada**, es decir, aquella que tiene una dotación completa de electrones. La configuración $1s^2 2s^2 2p^6$ se denota como [Ne] cuando aparece como kernel.

Ejemplo 1.4 Análisis de las tendencias en la carga nuclear efectiva

Véase la tabla 1.3. Sugiera una razón por la cual el aumento en Z_{ef} para un electrón $2p$ es más pequeño entre N y O que entre C y N, dadas las configuraciones de los átomos ilustradas líneas antes.

Respuesta Al ir de C a N, el electrón adicional ocupa un orbital $2p$ vacío. Al ir de N a O, el electrón adicional debe ocupar un orbital $2p$ que ya está ocupado por un electrón; en consecuencia, éste experimenta una repulsión electrón-electrón más fuerte, lo cual tiene un efecto sobre la Z_{ef}.

Autoevaluación 1.4 Explica el mayor incremento en la carga nuclear efectiva para un electrón $2p$ al ir del B al C en comparación con un electrón $2s$ al ir del Li al Be.

La configuración de estado basal del Na se obtiene al adicionar un electrón más al kernel de neón, y es [Ne]$3s^1$, lo cual indica que consta de un solo electrón fuera de una capa completamente llena $1s^2 2s^2 2p^6$. Ahora comienza de nuevo una secuencia similar de llenado de subniveles con los orbitales $3s$ y $3p$ que se completan en el argón, con una configuración [Ne]$3s^2 3p^6$ y que puede representarse como [Ar]. Como los orbitales $3d$ son de mucho mayor energía, dicha configuración está efectivamente cerrada; además, el orbital $4s$ es el siguiente en la línea de ocupación, de modo que la configuración del K será análoga a la del Na, con un solo electrón fuera del kernel de gas noble: de manera específica, es [Ar]$4s^1$. El siguiente electrón, para el Ca, también ingresa en el orbital $4s$ y da [Ar]$4s^2$, que es el análogo del Mg; sin embargo, en el siguiente elemento, el escandio, el electrón adicionado ocupa un orbital $3d$, comenzando con el bloque d de la tabla periódica.

En el bloque *d*, los orbitales *d* de los átomos se encuentran en proceso de ser ocupados (de acuerdo con las reglas del principio de construcción progresiva); no obstante, los niveles de energía de las figuras 1.21 y 1.22 son para orbitales atómicos individuales y no toman en cuenta cabalmente la repulsión interelectrónica. Para la mayor parte del bloque *d*, la determinación de los estados basales reales por espectroscopia y los cálculos muestran que es ventajoso ocupar orbitales que se predicen como *más altos* en energía (los orbitales 4*s*). La explicación de este orden es que la ocupación de orbitales de energía más alta puede dar como resultado una reducción de las repulsiones interelectrónicas que ocurrirían si se ocupasen los orbitales 3*d* de más baja energía. Cuando se evalúa la energía total de los electrones, es esencial considerar todas las contribuciones a la energía de una configuración no sólo las energías orbitales de un electrón. Los datos espectroscópicos muestran que las configuraciones de estado basal de los átomos del bloque *d* son, en su mayoría, de la forma $3d^n4s^2$, con los orbitales 4*s* completamente ocupados a pesar de que los orbitales 3*d* tienen menor energía.

Una característica adicional, consecuencia también de la correlación de espines, es que en ciertos casos podrá obtenerse una energía total más baja si se forma un subnivel *d* con orbitales con media ocupación o llenos, aun cuando esto signifique mover un electrón *s* al subnivel *d*. Por lo tanto, es probable que cerca de la parte central del bloque *d* la configuración de estado basal sea d^5s^1 y no d^4s^2 (como ocurre con el Cr). Cerca de la derecha del bloque *d* es probable que la configuración sea $d^{10}s^1$ y no d^9s^2 (como acontece para el Cu). Un efecto similar ocurre en el bloque *f*, donde los orbitales que serán ocupados son los *f* y un electrón *d* puede moverse al subnivel *f* para alcanzar una configuración f^7 o una f^{14}, con una reducción neta de energía. Por ejemplo, la configuración electrónica en el estado basal del Gd es $[Xe]4f^75d^16s^2$ y no $[Xe]4f^65d^26s^2$.

La complicación para la energía orbital de no ser una guía confiable para determinar la energía total desaparece cuando las energías del orbital 3*d* caen muy por debajo de las de los orbitales 4*s*, debido a lo cual esta competencia se hace menos sutil. Lo mismo es cierto para los cationes de los elementos del bloque *d*, donde la remoción de electrones reduce las complicaciones producto de las repulsiones electrón-electrón. En consecuencia, todos los cationes del bloque *d* poseen configuraciones d^n y no contienen electrones en sus orbitales *s*. Por ejemplo, la configuración del Fe es $[Ar]3d^64s^2$, mientras que la del Fe^{2+} es $[Ar]3d^6$. Para los propósitos de la química, las configuraciones electrónicas de los iones del bloque *d* son más importantes que las de los átomos neutros. En capítulos posteriores (a partir del 18) podremos apreciar el gran significado de las configuraciones de los iones metálicos *d*, ya que las sutiles modulaciones de sus energías proporcionan la base para la comprensión de importantes propiedades que exhiben sus compuestos.

Ejemplo 1.5 Derivación de una configuración electrónica

Prediga las configuraciones electrónicas de estado basal de Ti y Ti^{3+}.

Respuesta Para el átomo con $Z = 22$ debemos añadir 22 electrones en el orden especificado antes, con no más de dos electrones en cualesquiera de los orbitales. Este procedimiento da como resultado la configuración $[Ar]4s^23d^2$, con los dos electrones 3*d* en diferentes orbitales con espines paralelos; sin embargo, como los orbitales 3*d* caen por debajo de los orbitales 4*s* para elementos más allá de Ca, es apropiado revertir el orden en el que están escritos. La configuración se representa entonces como $[Ar]3d^24s^2$. La configuración del catión se obtiene formalmente al eliminar primero los electrones *s* y luego todos los electrones *d* que se requieran. Debemos eliminar tres electrones en total: dos *s* y uno *d*. La configuración de Ti^{3+} será entonces $[Ar]3d^1$.

Autoevaluación 1.5 Haga una predicción de las configuraciones electrónicas de estado basal para Ni y Ni^{2+}.

(b) El formato de la tabla periódica

Puntos clave: Los bloques de la tabla periódica reflejan la identidad de los orbitales que están siendo ocupados en el proceso de construcción progresiva. El número de periodo corresponde con el número cuántico principal de la capa de valencia, mientras que el número de grupo está relacionado con el número de electrones de valencia.

La disposición de la tabla periódica refleja la estructura electrónica de los átomos de los elementos. Ahora podemos apreciar, por ejemplo, que los **bloques** de la tabla indican el tipo de subnivel que está siendo ocupado de acuerdo con el principio de construcción progresiva. Cada **periodo**, o renglón, de la tabla corresponde con el llenado de los subniveles *s* y *p* de un nivel

dado. El número de periodo es el valor del número cuántico principal n del nivel que está siendo llenado en los grupos principales de la tabla. Por ejemplo, el periodo 2 corresponde al nivel $n = 2$ y al llenado de los subniveles $2s$ y $2p$.

Los números de los grupos se encuentran relacionados estrechamente con la cantidad de electrones de la **capa de valencia,** la capa externa del átomo. La relación precisa depende del número de grupo G y del sistema de numeración adoptado. En el sistema de numeración "1 – 18" recomendado por la IUPAC:

Bloque:	s, d	p
Cantidad de electrones en la capa de valencia:	G	$G - 10$

Para los propósitos de esta expresión, la "capa de valencia" de un elemento del bloque d consta de los orbitales ns y $(n-1)d$, de modo que el átomo de escandio tiene tres electrones de valencia (dos electrones $4s$ y uno $3d$). La cantidad de electrones de valencia para el elemento selenio del bloque p (grupo 16) es $16 - 10 = 6$, que da la configuración s^2p^4. De manera alternativa, en el sistema numérico romano el número de grupo es igual a la cantidad de los electrones de valencia s y p para los bloques s y p. Así, el selenio pertenece al grupo VI; por lo tanto, tiene seis electrones de valencia (s y p). A su vez, el talio pertenece al grupo III, de modo que tiene tres electrones de valencia s y p.

Ejemplo 1.6 Ubicación de elementos dentro de la tabla periódica

Establezca a qué periodo, grupo y bloque de la tabla periódica pertenece el elemento con la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^4$.

Respuesta Los electrones de valencia tienen $n = 3$; por lo tanto, el elemento se halla en el periodo 3 de la tabla periódica. Los seis electrones de valencia identifican al elemento como un miembro del grupo 16. Los electrones externos son electrones p, de modo que el elemento se encuentra en el bloque p (el elemento es el azufre).

Autoevaluación 1.6 Establezca a qué periodo, grupo y bloque pertenece el elemento con la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$.

1.9 Parámetros atómicos

Ciertas propiedades características de los átomos, en particular sus radios y las energías asociadas a la remoción y adición de electrones, muestran variaciones periódicas regulares con el número atómico. Estas propiedades atómicas se vuelven de considerable importancia cuando se trata de comprender muchas de las propiedades químicas de los elementos. El conocimiento de estas tendencias permite a los químicos racionalizar observaciones y predecir un probable comportamiento químico y estructural sin recurrir a datos tabulados para cada elemento.

(a) Radios atómicos e iónicos

Puntos clave: Los radios atómicos se incrementan hacia abajo en un grupo y, dentro de los bloques s y p, se reducen de izquierda a derecha a través de un periodo. La contracción de los lantánidos da como resultado un decremento en el radio atómico para los elementos que se ubican en el bloque f. Todos los aniones son más grandes que los átomos que los generan y todos los cationes son más pequeños.

Una de las características atómicas más útiles de un elemento es el tamaño de sus átomos e iones. Como veremos en capítulos posteriores, las consideraciones geométricas son de primera importancia para explicar las estructuras de muchos sólidos y moléculas individuales; además, la distancia promedio de los electrones con respecto al núcleo de un átomo se correlaciona con la energía necesaria para removerlo en el proceso de formación de un catión.

Los átomos no tienen un radio preciso porque, a grandes distancias, la función de onda de los electrones decae exponencialmente con el aumento de distancia respecto al núcleo; sin embargo, podemos esperar que los átomos con un número considerable de electrones sean más grandes, en cierto sentido, que los átomos que sólo tienen unos cuantos. Tales consideraciones han llevado a los químicos a proponer una diversidad de definiciones para el radio atómico con base en consideraciones empíricas.

El **radio metálico** de un elemento de este tipo se define como la mitad de la distancia experimentalmente determinada entre los centros de los átomos vecinos más cercanos en el sólido

(fig. 1.23a; para un refinamiento de esta definición, véase la sección 3.7). El **radio covalente** de un elemento no metálico se define de manera similar como la mitad de la distancia internuclear entre átomos vecinos del mismo elemento en una molécula (fig. 1.23b). Nos referiremos conjuntamente a los radios metálico y covalente como **radios atómicos** (tabla 1.4). Las tendencias periódicas de los radios metálicos y covalentes pueden apreciarse en los datos de la tabla y se ilustran en la figura 1.24. Como le será familiar al lector de cursos previos introductorios de química, los átomos pueden enlazarse por medio de enlaces sencillos, dobles y triples, donde los enlaces múltiples resultan ser más cortos que los enlaces sencillos entre los mismos dos elementos. El **radio iónico** (fig. 1.23c) de un elemento está relacionado con la distancia entre los centros de cationes y aniones vecinos. Se ha debido tomar una decisión arbitraria para establecer la aportación con la que contribuye a la distancia catión-anión cada uno de los iones. Ha habido muchas sugerencias al respecto: en un esquema común, el radio del ion O^{2-} se toma como 140 pm (tabla 1.5; véase la sección 3.10a para un refinamiento de esta definición). De esta manera, el radio iónico del Mg^{2+} se obtiene al restar 140 pm de la distancia internuclear entre los iones adyacentes Mg^{2+} y O^{2-} en el sólido MgO.

Los datos de la tabla 1.4 indican que *los radios atómicos se incrementan hacia abajo en un grupo* y que *se reducen de izquierda a derecha a través de un periodo*. Estas tendencias se interpretan con facilidad en términos de la estructura electrónica de los átomos. Al descender en un grupo, los electrones de valencia se encuentran en orbitales de número cuántico principal sucesivamente más elevado. Los átomos dentro del grupo tienen mayor número de niveles llenos de electrones en periodos sucesivos y, por lo tanto, sus radios se incrementan hacia abajo en el gru-

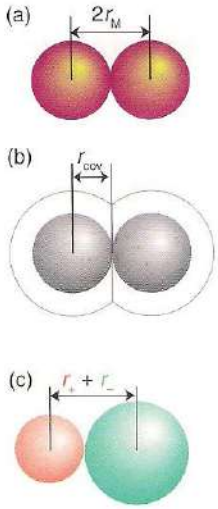


Figura 1.23 Representación de (a) el radio metálico, (b) el radio covalente y (c) el radio iónico.

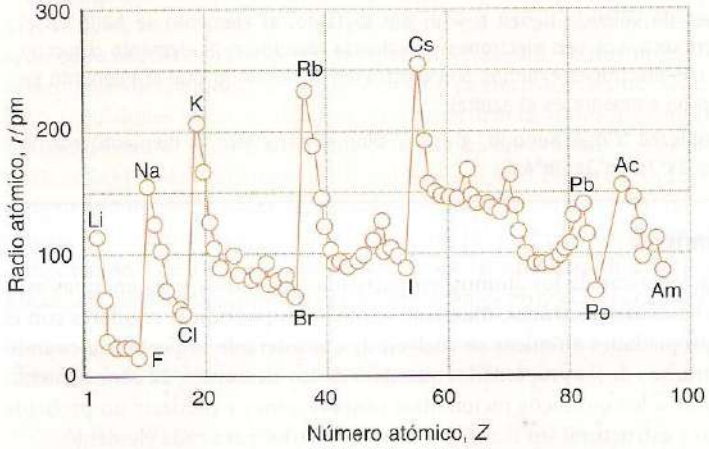


Figura 1.24 Variación de los radios atómicos a través de la tabla periódica. Nótese la contracción de los radios a lo largo de los lantanoides en el periodo 6. Los radios metálicos se han utilizado para los elementos metálicos y los radios covalentes se han usado para los elementos no metálicos.

Tabla 1.4 Radios atómicos, *r*/pm*

Li 157	**Be** 112											**B** 88	**C** 77	**N** 74	**O** 66	**F** 64
Na 157	**Mg** 112											**Al** 88	**Si** 77	**P** 74	**S** 66	**Cl** 64
K 235	**Ca** 197	**Sc** 164	**Ti** 147	**V** 135	**Cr** 129	**Mn** 137	**Fe** 126	**Co** 125	**Ni** 125	**Cu** 128	**Zn** 137	**Ga** 153	**Ge** 122	**As** 121	**Se** 117	**Br** 114
Rb 250	**Sr** 215	**Y** 182	**Zr** 160	**Nb** 147	**Mo** 140	**Tc** 135	**Ru** 134	**Rh** 134	**Pd** 137	**Ag** 144	**Cd** 152	**In** 167	**Sn** 158	**Sb** 141	**Te** 137	**I** 133
Cs 250	**Ba** 215	**Lu** 182	**Hf** 160	**Ta** 147	**W** 140	**Re** 135	**Os** 134	**Ir** 134	**Pt** 137	**Au** 144	**Hg** 152	**Tl** 167	**Pb** 158	**Bi** 141		

* Los valores se refieren considerando un número de coordinación de 12 (véase la sección 3.2).

Tabla 1.5 Radios iónicos, *r*/pm*

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}			N^{3-}	O^{2-}	F^-
59(4)	27(4)	11(4)			146	135(2)	128(2)
76(6)						138(4)	131(4)
						140(6)	133(6)
						142(8)	
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}			P^{3-}	N^{2-}	Cl^-
99(4)	49(4)	39(4)			212	184(6)	181(6)
102(6)	72(6)	53(6)					
118(8)	89(8)						
K^+	Ca^{2+}	Ga^{3+}			As^{3-}	Se^{2-}	Br^-
138(6)	100(6)	62(6)			222	198(6)	196(6)
151(8)	112(8)						
159(10)	123(10)						
160(12)	134(12)						
Rb^+	Sr^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}		Te^{2-}	I^-
152(6)	118(6)	79(6)	83(6)	69(6)		221(6)	220(6)
160(8)	125(8)	92(8)	93(8)				
173(12)	144(12)						
Cs^+	Ba^{2+}	Tl^{3+}					
167(6)	149(6)	88(6)					
174(8)	156(8)	Tl^+					
188(12)	175(12)	164(6)					

* Los números entre paréntesis indican el número de coordinación del ion. Para más valores, véase el *Apéndice 1*.

po. A través de un periodo, los electrones de valencia ingresan en los orbitales del mismo nivel; sin embargo, el aumento en la carga nuclear efectiva a través del periodo orienta a los electrones hacia el núcleo y da como resultado átomos progresivamente más compactos. El aumento general del radio en un grupo y la reducción a través de un periodo deben tenerse en cuenta ya que presentan una buena correlación con las tendencias de muchas propiedades químicas.

El periodo 6 exhibe una interesante e importante modificación a estas tendencias, de otra manera generales. En la figura 1.24 apreciamos que los radios metálicos ubicados en el tercer renglón del bloque *d* son muy similares a los del segundo renglón y no significativamente mayores, como podría esperarse dado su número mucho mayor de electrones. Por ejemplo, los radios del molibdeno ($Z = 42$) y del tungsteno ($Z = 74$) son 140 y 141 pm, respectivamente, a pesar de que este último posee un considerable número de electrones de más. La reducción del radio por debajo de lo esperado con base en una simple extrapolación hacia abajo en el grupo se denomina **contracción lantánida**. El nombre apunta al origen del efecto. Los elementos del tercer renglón del bloque *d* (periodo 6) son precedidos por los elementos del primer renglón del bloque *f*, los lantanoides, en los cuales se ocupan los orbitales 4*f*. Estos orbitales tienen propiedades de apantallamiento precarias y entonces los electrones de valencia experimentan más atracción de la carga nuclear de la que podría esperarse. La repulsión entre los electrones que se agregan a medida que se avanza en el bloque *f* no compensa la creciente carga nuclear, de modo que Z_{ef} se incrementa de izquierda a derecha a través del periodo. El efecto dominante de esta última es el de atraer a todos los electrones y, en consecuencia, producir un átomo más compacto. Una contracción similar se encuentra en los elementos que siguen al bloque *d* por las mismas razones. Por ejemplo, si bien hay un aumento sustancial en el radio atómico entre el boro y el aluminio (88 y 143 pm, respectivamente), el radio atómico del galio (153 pm) es sólo ligeramente mayor que el del aluminio.

Hay una contracción individual de los elementos más pesados del periodo 6 en adelante que se atribuye a efectos relativistas. De acuerdo con la teoría de la relatividad, la masa de un electrón aumenta a medida que su velocidad se acerca a la de la luz. Para los elementos ligeros,

los efectos relativistas pueden despreciarse, pero para los elementos más pesados con números atómicos elevados se vuelven significativos y pueden dar como resultado alrededor del 20% de contracción en el tamaño del átomo. Los efectos relativistas son en particular evidentes para los electrones 6*s*, que penetran cerca del núcleo y están sujetos a fuerzas de aceleración muy potentes.

Otro rasgo general evidente en la tabla 1.5 es que todos los aniones son mayores que los átomos que los generan y todos los cationes son más pequeños (en algunos casos, de manera notoria). El aumento del radio de un átomo en la formación de aniones es resultado de las repulsiones más prominentes electrón-electrón que tienen lugar cuando se agrega un electrón para formar el anión. También existe una reducción asociada en el valor de Z_{ef}. El radio más pequeño de un catión comparado con el átomo que lo genera es consecuencia no sólo de la reducción de las repulsiones electrón-electrón que siguen a la pérdida de electrones, sino también de que la formación de cationes suele dar como resultado la pérdida de electrones de valencia y un incremento de la Z_{ef}. Esta pérdida a menudo deja sólo las mucho más compactas capas cerradas de electrones. Una vez que han sido tomadas en cuenta estas diferencias prominentes, la variación de los radios iónicos a través de la tabla periódica refleja el comportamiento que siguen los átomos.

Aunque las pequeñas variaciones en los radios atómicos pueden parecer de poca importancia, el radio atómico desempeña un papel central en las propiedades químicas de los elementos y los pequeños cambios pueden llegar a tener profundas consecuencias.

(b) Energía de ionización

Puntos clave: Las primeras energías de ionización son menores en la parte baja de la tabla periódica a la izquierda (cerca del cesio) y mayores en la parte superior derecha (próxima al helio). Las ionizaciones sucesivas de una especie requieren energías cada vez más altas.

La facilidad con la que un electrón puede eliminarse de un átomo se mide en términos de su **energía de ionización**, I, la energía mínima necesaria para remover un electrón de un átomo en fase gaseosa:

$$A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-(g) \qquad I = E(A^+, g) - E(A, g) \tag{1.9}$$

La **primera energía de ionización**, I_1, es la energía requerida para eliminar al electrón menos enlazado del átomo neutro; la **segunda energía de ionización**, I_2, es la energía requerida para eliminar el electrón menos enlazado del catión resultante, y así de sucesivamente. Las energías de ionización se expresan de manera conveniente en electronvoltios (eV), pero se pueden transformar fácilmente en kilojoules por mol utilizando el factor de conversión 1 eV = 96.485 kJ mol^{-1}. La energía de ionización del átomo de H es de 13.6 eV, de modo que eliminar un electrón de un átomo de H equivale a moverlo a través de una diferencia potencial de 13.6 V.

En los cálculos termodinámicos a menudo es más apropiado utilizar la **entalpía de ionización**, es decir, la entalpía estándar del proceso de la ecuación 1.9, por lo general a 298 K. La entalpía de ionización molar es mayor en $\frac{5}{2}RT$ a la energía de ionización. Esta diferencia se deriva del cambio de $T = 0$ (supuesta de manera implícita para I) a la temperatura T (normalmente 298 K) a la cual se refiere el valor de entalpía, y en el remplazo de un mol de partículas de gas por 2 moles. Sin embargo, como RT es sólo 2.5 kJ mol^{-1} (correspondientes con 0.026 eV) a temperatura ambiente y las energías de ionización son del orden de $10^2 - 10^3$ kJ mol^{-1} (1 – 10 eV), la diferencia entre energía de ionización y entalpía a menudo se ignora.

En gran medida, la primera energía de ionización de un elemento está determinada por la energía del orbital atómico más alto ocupado en su estado basal. Las primeras energías de ionización varían en forma sistemática a través de la tabla periódica (tabla 1.6) y son más pequeñas abajo a la izquierda (cerca del cesio) y más grandes arriba a la derecha (cerca del helio). La variación sigue el patrón de la carga nuclear efectiva y (como lo muestra la propia Z_{ef}) hay ciertas variaciones sutiles que surgen del efecto de las repulsiones electrón-electrón dentro del mismo subnivel. Una aproximación útil para un electrón ubicado en un nivel con número cuántico principal n es

$$I = \propto \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

Tabla 1.6 Primera y segunda (y en algunos casos, superiores) energías de ionización de los elementos, I/(kJ mol^{-1})

H							He
1312							2373
							5259
H	Be	B	C	N	O	F	Ne
513	899	801	1086	1402	1314	1681	2080
7297	1757	2426	2352	2855	3386	3375	3952
11809	14844	3660	4619	4577	5300	6050	6122
		25018					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
495	737	577	786	1011	1000	1251	1520
4562	1476	1816	1577	1903	2251	2296	2665
6911	7732	2744	3231	2911	3361	3826	3928
		11574					
H	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
419	589	579	762	947	941	1139	1351
3051	1145	1979	1537	1798	2044	2103	3314
4410	4910	2963	3302	2734	2974	3500	3565
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
403	549	558	708	834	869	1008	1170
2632	1064	1821	1412	1794	1795	1846	2045
3900	4210	2704	2943	2443	2698	3197	3097
H	Be	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
375	502	590	716	704	812	926	1036
2420	965	1971	1450	1610	1800	1600	
3400	3619	2878	3080	2466	2700	2900	

Las energías de ionización manifiestan una fuerte correlación con los radios atómicos y los elementos que tienen radios atómicos pequeños por lo general poseen energías de ionización elevadas. La explicación de esta correlación se basa en que en un átomo pequeño un electrón está cerca del núcleo y experimenta una fuerte atracción culómbica, lo cual dificulta su remoción. En consecuencia, a medida que el radio atómico aumenta hacia abajo en un grupo, la energía de ionización se reduce y el decremento en el radio a lo largo de un periodo es acompañado de un aumento gradual en las energías de ionización.

Algunas desviaciones de esta tendencia general en la energía de ionización pueden explicarse con suma facilidad. Un ejemplo es la observación de que la primera energía de ionización del boro es más pequeña que la del berilio a pesar de la carga nuclear más alta en el primero. Esta anomalía se explica sin dificultad haciendo notar que, en el caso del boro, el electrón externo ocupa un orbital $2p$ y, por lo tanto, está menos enlazado que si estuviera ocupando un orbital $2s$. Como resultado de ello, el valor de I_1 cae a un valor más bajo. El decremento entre nitrógeno y oxígeno tiene una explicación ligeramente distinta. Las configuraciones de dos átomos son

N $[\mathrm{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ O $[\mathrm{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Vemos que en un átomo de O dos electrones están presentes en un solo orbital $2p$. Cada uno de ellos repele con fuerza al otro y esta fuerte repulsión compensa la mayor carga nuclear. Otra contribución a la diferencia es la energía más baja del ion O^+ a cuenta de su configuración $2s^2 2p^3$: como vimos, un subnivel semilleno tiene una energía relativamente baja (fig. 1.25).

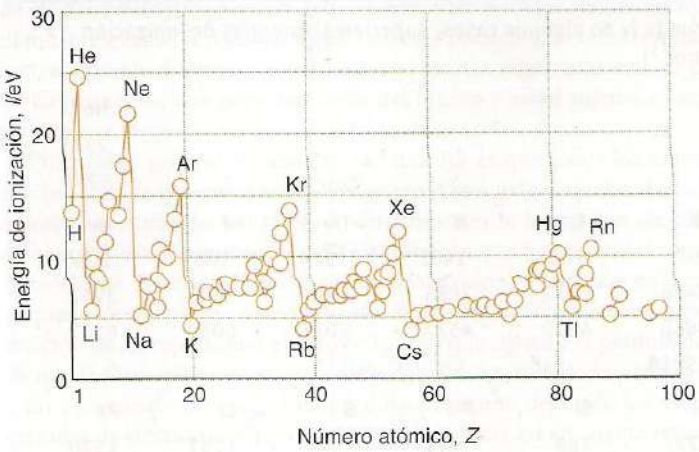


Figura 1.25 Variación periódica de primeras energías de ionización.

Ejemplo 1.7 Análisis de una variación en la energía de ionización

Explique la reducción en la primera energía de ionización entre el fósforo y el azufre.

Respuesta Las configuraciones del estado basal de los dos átomos son

P $[Ne]3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ S $[Ne]3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$

Como en el caso análogo de N y O, en el estado basal del S dos electrones están presentes en un solo orbital 3*p*. Éstos se encuentran tan cerca que se repelen con fuerza y esta creciente repulsión compensa el efecto de la carga nuclear más alta del S en comparación con la del P. Como en la diferencia entre N y O, el subnivel semilleno de S^+ también contribuye al abatimiento de energía del ion y, por consiguiente, a una energía de ionización más baja.

Autoevaluación 1.6 Explique la reducción en la primera energía de ionización entre el flúor y el cloro.

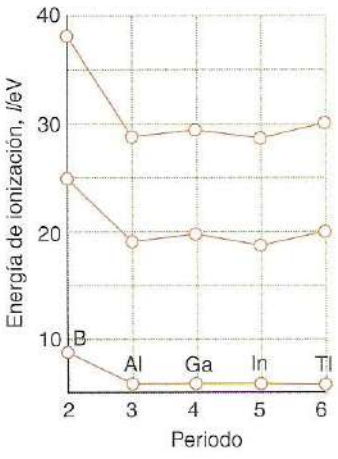


Figura 1.26 Primera, segunda y tercera energías de ionización de los elementos del grupo 13. Las energías de ionización sucesivas aumentan, pero no hay un patrón claro de energías de ionización hacia abajo en el grupo.

Cuando se consideran el flúor y el neón, los últimos electrones ingresan en los orbitales que ya se encuentran semillenos y continúan con la tendencia en la energía de ionización que viene desde el oxígeno. Los valores más altos de las energías de ionización de esos dos elementos reflejan el alto valor de Z_{ef}. El valor de I_1 cae notablemente del neón al sodio debido a que el electrón externo se encuentra ahora en el siguiente nivel, con un número cuántico principal mayor y, por ende, a una mayor distancia del núcleo.

Otro importante patrón es que las ionizaciones sucesivas requieren energías cada vez mayores (fig. 1.26). De esta manera, la segunda energía de ionización de un elemento (la energía necesaria para eliminar un electrón del catión, E^+) es más alta que su primera energía de ionización, y su tercera energía de ionización es aún mayor. La explicación se sustenta en el hecho de que cuanto más alta sea la carga positiva de una especie, mayor será la energía necesaria para eliminar un electrón de la especie. Además, cuando se elimina un electrón, Z_{ef} aumenta y el átomo se contrae. Resulta entonces más difícil eliminar a un electrón de este catión más pequeño y compacto. La diferencia en la energía de ionización se magnifica de manera considerable cuando el electrón se remueve de una capa cerrada del átomo (como en el caso de la segunda energía de ionización del litio y cualquiera de sus congéneres) porque el electrón debe entonces extraerse de un orbital compacto en el cual interactúa fuertemente con el núcleo. La primera energía de ionización del litio, por ejemplo, es de 513 kJ mol^{-1}, pero su segunda energía de ionización es de 7297 kJ mol^{-1}, más de 10 veces mayor.

El patrón de las energías de ionización sucesivas en un grupo está lejos de ser sencillo. En la figura 1.26 se muestran la primera, segunda y tercera energías de ionización del grupo 13. Aunque caen en el orden esperado $I_1 < I_2 < I_3$, la tendencia no es simple. La lección que se desprende de aquí es que siempre que algún argumento dependa de las tendencias sobre las pequeñas diferencias en las energías de ionización, será mejor referirse siempre a los valores numéricos reales que a estimar un resultado probable.

Ejemplo 1.8 Análisis de los valores de las energías de ionización sucesivas

Racionalice los siguientes valores para las energías de ionización sucesivas del boro, donde $\Delta_{ion}H(N)$ corresponde con la n-ésima entalpía de ionización:

N	1	2	3	4	5
$\Delta_{ion}H(N)/(\text{MJ mol}^{-1})$	0.807	2.433	3.666	25.033	32.834

Respuesta La configuración electrónica del boro es $1s^2 2s^2 2p^1$. La primera energía de ionización corresponde a la eliminación del electrón en el orbital p, electrón que está protegido de la carga nuclear por la capa $1s$ central y el subnivel $2s$. El segundo valor corresponde a la remoción del primer electrón $2s$ del catión B^+, electrón que es más difícil de eliminar por la carga nuclear efectiva que se ha incrementado y la energía más baja de un electrón s. La carga nuclear efectiva aumenta más con la eliminación de este electrón y da como resultado un aumento entre $\Delta_{ion}H(2)$ y $\Delta_{ion}H(3)$. Hay un gran incremento entre $\Delta_{ion}H(3)$ y $\Delta_{ion}H(4)$ porque la capa $1s$ posee una energía muy baja ya que experimenta la carga nuclear casi completa y también se ubica en el nivel con $n = 1$. El electrón final por eliminar no experimenta apantallamiento de la carga nuclear, de modo que $\Delta_{ion}H(5)$ es muy elevado y está dado por $hcRZ^2$ con $Z = 5$, correspondiente a (13.6 eV) × 25 = 340 eV (32.834 MJ mol^{-1}).

Autoevaluación 1.6 Estudie los valores de las primeras cinco energías de ionización de un elemento listados a continuación y deduzca a qué grupo de la tabla periódica pertenece. Explique su razonamiento.

N	1	2	3	4	5
$\Delta_{ion}H(N)/(\text{MJ mol}^{-1})$	1.093	2.359	4.627	6.229	37.838

(c) Afinidad electrónica

Punto clave: Las afinidades electrónicas son mayores para los elementos cercanos al flúor en la tabla periódica.

La **entalpía de ganancia electrónica**, $\Delta_{ge}H^{\ominus}$, es el cambio en la entalpía molar estándar cuando un átomo gaseoso gana un electrón:

$$A(g) + e^-(g) \rightarrow A^-(g)$$

La ganancia electrónica puede ser exotérmica o endotérmica. El término termodinámicamente apropiado es entalpía de ganancia electrónica, pero gran parte de la química inorgánica se analiza en términos de una propiedad íntimamente relacionada: la **afinidad electrónica** de un elemento, E_a (tabla 1.7), que es la diferencia en energía entre los átomos gaseosos y los iones gaseosos a $T = 0$.

$$E_a = E(A, g) - E(A^-, g) \qquad (1.10)$$

Tabla 1.7 Afinidades electrónicas de los elementos del grupo principal, $E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$*

H							**He**
72							−48
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
60	≤0	27	122	−8	141	328	−116
					−780		
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
53	≤0	43	134	72	200	349	−96
					−492		
K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
48	2	29	116	78	195	325	−96
Rb	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
47	5	29	116	103	190	295	−77

* Los primeros valores se refieren a la formación del ion X^- a partir del átomo neutro; el segundo valor a la formación de X^{2-} a partir de X^-.

Aunque la relación precisa es $\Delta_{eg}H^{\ominus} = -E_a - \frac{5}{2}RT$, la contribución $\frac{5}{2}RT$ suele ignorarse. Una afinidad electrónica positiva indica que el ion A^- tiene una energía más baja y negativa que el átomo neutro, A.[2] La segunda entalpía de ganancia electrónica, el cambio de entalpía para la unión de un segundo electrón a un átomo inicialmente neutro es, invariablemente, positiva debido a que la repulsión electrónica rebasa a la atracción nuclear.

Ejemplo 1.9 Análisis de la variación en la afinidad electrónica

Explique el gran decremento en la afinidad electrónica que se presenta entre el Li y el Be a pesar del aumento en la carga nuclear.

Respuesta Las configuraciones electrónicas de Li y Be son $[He]2s^1$ y $[He]2s^2$, respectivamente. El electrón adicional ingresará al orbital 2*s* en el caso del Li, pero en el del Be lo hará en un orbital 2*p*, por lo que, como consecuencia, estará enlazándose con mucho menor fuerza. De hecho, la carga nuclear estará tan bien apantallada en el Be que la ganancia electrónica será endotérmica.

Autoevaluación 1.9 Explique la reducción en el valor de la afinidad electrónica entre el C y el N.

La afinidad electrónica de un elemento está determinada, en gran medida, por la energía del orbital *más bajo sin ocupar* (o a medio llenar) del átomo en su estado basal. Este orbital es uno de los dos **orbitales frontera** de un átomo, mientras que el otro es el orbital atómico *más alto ocupado*. Los orbitales frontera son los sitios de muchos de los cambios en las distribuciones electrónicas cuando se forman enlaces, y veremos más sobre su importancia a lo largo del texto. Un elemento posee una alta afinidad electrónica si el electrón adicional puede ingresar en una capa en la que experimente una fuerte carga nuclear efectiva. Como ya se explicó, éste es el caso de los elementos que se ubican hacia la parte derecha superior de la tabla periódica. En consecuencia, puede esperarse que los elementos cercanos al flúor (específicamente O y Cl, pero no los gases nobles) tengan las más altas afinidades electrónicas ya que su Z_{ef} es grande, y será posible entonces agregar electrones a la capa de valencia. El nitrógeno tiene una afinidad electrónica muy baja porque hay una alta repulsión electrónica cuando el electrón entrante ingresa en un orbital que ya está semilleno.

(d) Electronegatividad

Puntos clave: La electronegatividad de un elemento es el poder de un átomo de ese elemento para atraer electrones cuando forma parte de un compuesto; hay un aumento general en la electronegatividad a lo largo de un periodo y un decremento general hacia abajo en un grupo.

La **electronegatividad**, χ (chi), de un elemento es el poder de un átomo del elemento para atraer electrones hacia sí cuando forma parte de un compuesto. Si un átomo tiene una fuerte tendencia a adquirir electrones, se dice que es "altamente electronegativo" (como los elementos cercanos al flúor), pero si tiene una tendencia a perder electrones (como los metales alcalinos), se dice que es "electropositivo". La electronegatividad es un concepto muy útil en química y tiene numerosas aplicaciones, que incluyen una racionalización de las energías de enlace y los tipos de reacciones experimentadas por las sustancias, así como la predicción de las polaridades de enlaces y moléculas (capítulo 2).

Las tendencias periódicas en la electronegatividad pueden relacionarse con el tamaño de los átomos y la configuración electrónica. Si un átomo es pequeño y tiene una capa casi cerrada de electrones, será más probable que atraiga hacia sí mismo un electrón que un átomo grande con pocos electrones de valencia. En consecuencia, las electronegatividades de los elementos suelen incrementarse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y reducirse hacia abajo en un grupo.

Las medidas cuantitativas de la electronegatividad se han definido de muchas formas distintas. La formulación original de Linus Pauling (que da como resultado valores descritos como χ_P en la tabla 1.8 e ilustrados en la figura 1.27) delínea conceptos que se relacionan con la energética de la formación de enlaces, tema que será abordado en el capítulo 2.[3] Robert Mulliken

[2] Esté alerta ante el hecho de que algunas personas utilizan los términos de afinidad electrónica y entalpía de ganancia electrónica de manera indistinta, así es que, aunque sea de poca ayuda y no sea muy claro, una afinidad electrónica positiva indica entonces que A^- tiene una energía más elevada y menos favorable que A.

[3] Los valores de Pauling de la electronegatividad serán los que utilizaremos en los capítulos subsecuentes.

Tabla 1.8 Electronegatividades de Pauling, χ_P, de Mulliken, χ_M, y de Allred-Rochow, χ_{AR}

H							H
2.20							5.5
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	5.10
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
1.01	1.23	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.30
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
0.91	1.04	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	3.10
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
0.89	0.99	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.05			
0.70	0.90	1.80	1.90	1.90			
0.86	0.97	1.44	1.55	1.67			

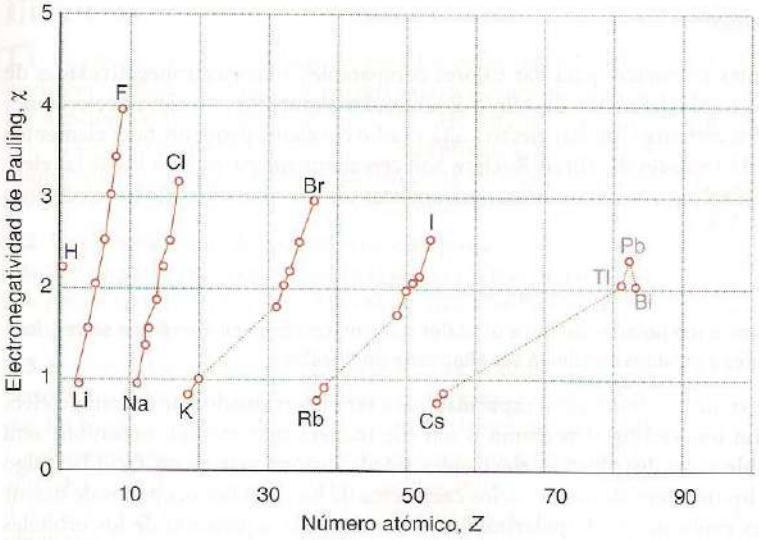


Figura 1.27 Variación periódica de las electronegatividades de Pauling.

propuso una definición más apegada al espíritu de este capítulo, en el sentido de que se basa en las propiedades de los átomos individuales. Él observó que si un átomo tiene una energía de ionización alta, I, y una afinidad electrónica alta, E_a, será probable entonces que tienda a adquirir electrones más que perderlos cuando forma parte de un compuesto y, en consecuencia, al mismo se le clasificará como altamente electronegativo. Por el contrario, si su energía de ionización y su

afinidad electrónica son bajas, entonces el átomo tenderá a perder electrones más que a obtenerlos y, por lo tanto, se le clasificará como electropositivo. Estas observaciones motivan la definición de la **electronegatividad de Mulliken**, χ_M, como el valor promedio de la energía de ionización y la afinidad electrónica del elemento (ambas expresadas en electronvoltios):

$$\chi_M = \tfrac{1}{2}(I + E_a) \tag{1.11}$$

La complicación en la definición de electronegatividad de Mulliken es que la energía de ionización y la afinidad electrónica en la definición se relacionan con el **estado de valencia**, la configuración electrónica que se supone posee el átomo cuando forma parte de una molécula. En consecuencia, se requieren hacer algunos cálculos ya que la energía de ionización y la afinidad electrónica a utilizar en el cálculo de χ_M son mezclas de varios estados espectroscópicamente observables y reales del átomo. No es necesario realizar los cálculos, sino que los valores resultantes dados en la tabla 1.8 pueden compararse con los valores de Pauling. Las dos escalas dan valores similares y muestran las mismas tendencias. Una conversión razonablemente confiable entre ambas es

$$\chi_P = 1.35(\chi_M)^{1/2} - 1.37 \tag{1.12}$$

Como los elementos cercanos al flúor tienen energías de ionización altas y afinidades electrónicas apreciables, estos elementos poseen las electronegatividades de Mulliken más altas. Como χ_M depende de los niveles de energía atómica —y en particular de la ubicación de los orbitales más altos ocupados y de los más bajos vacíos (fig. 1.28)—, la electronegatividad de un elemento será alta si los dos orbitales frontera de sus átomos poseen un contenido energético bajo.

Se han propuesto varias definiciones "atómicas" alternativas de la electronegatividad. Una escala muy utilizada, sugerida por A.L. Allred y E. Rochow, se basa en la visión de que la electronegatividad está determinada por el campo eléctrico en la superficie de un átomo. Como ya vimos, el electrón de un átomo experimenta una carga nuclear efectiva Z_{ef}. El potencial culómbico en la superficie de un átomo dado es proporcional a Z_{ef}/r, y el campo eléctrico ahí es proporcional a Z_{ef}/r^2. En la **definición de Allred-Rochow** de electronegatividad, se supone que χ_{AR} es proporcional a este campo, con r tomado como el radio covalente del átomo:

$$\chi_{AR} = 0.744 + \frac{35.90 Z_{ef}}{(r/\text{pm})^2} \tag{1.13}$$

Se eligieron constantes numéricas para dar valores comparables a las electronegatividades de Pauling. De acuerdo con la definición de Allred-Rochow, los elementos con elevada electronegatividad son aquellos con carga nuclear efectiva alta y radio covalente pequeño: tales elementos caen cerca del flúor. Los valores de Allred-Rochow son cercanamente paralelos a los de las electronegatividades de Pauling y resultan útiles para analizar las distribuciones de los electrones en los compuestos.

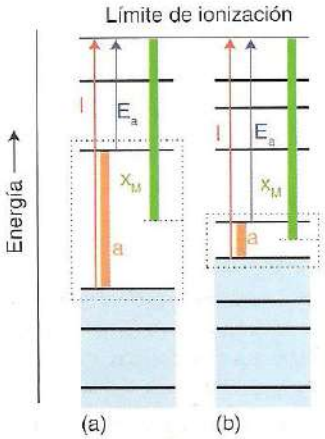


Figura 1.28 Interpretación de la electronegatividad y la polarizabilidad de un elemento en términos de las energías de los orbitales frontera (los orbitales atómicos más alto ocupado y más bajo vacío). *a*) Electronegatividad y polarizabilidad bajas; *b*) electronegatividad y polarizabilidad altas.

(e) Polarizabilidad

Puntos clave: Un átomo o ion polarizable tiene orbitales que son cercanos en energía; a su vez, los átomos e iones grandes y pesados tienden a ser altamente polarizables.

La **polarizabilidad**, α, de un átomo es su capacidad para ser distorsionado por un campo eléctrico (como el de un ion vecino). Un átomo o ion (de manera más común, un anión) será altamente **polarizable** si su distribución electrónica puede distorsionarse con facilidad, algo que ocurre cuando los orbitales atómicos vacíos caen cerca de los orbitales ocupados de mayor energía. Entonces es probable que la polarizabilidad sea alta si la separación de los orbitales frontera es pequeña, y que la polarizabilidad sea baja si la separación entre ellos es grande (véase fig. 1.28). Los orbitales frontera con poca separación suelen encontrarse en átomos e iones grandes y pesados, como los átomos e iones de los metales alcalinos más pesados y los halógenos más pesados, de modo que estos átomos e iones son los más polarizables. Los átomos pequeños y ligeros, como los átomos e iones cercanos al flúor, suelen tener niveles de energía muy separados, de manera que esos átomos e iones son menos polarizables. Las especies que distorsionan efectivamente la distribución electrónica de un átomo o anión vecino se describen como poseedoras de una **capacidad polarizante**.

Las consecuencias de la polarizabilidad se estudiarán en la sección 2.2, cuando se considere la naturaleza del enlace; sin embargo, es apropiado anticipar aquí que la polarización extensiva lleva a la covalencia. Las **reglas de Fajans** resumen los factores que afectan la polarización:

- Los cationes pequeños, altamente cargados, tienen capacidad polarizante.
- Los aniones grandes, altamente cargados, se polarizan con facilidad.
- Los cationes que no tienen una configuración electrónica de gas noble se polarizan con facilidad.

Esta última regla es particularmente importante para los elementos del bloque *d*.

Ejemplo 1.10 Identificación de especies polarizables

¿Quién es más polarizable: un ion F^- o un ion I^-?

Respuesta Un ion F^- es pequeño y con una sola carga, mientras que un ion I^- tiene la misma carga pero es grande. Por consiguiente, es probable que el ion I^- sea el más polarizable.

Autoevaluación 1.10 ¿Quién sería más polarizable: Na^+ o Cs^+?

LECTURAS ADICIONALES

P.A. Cox, *Introduction to quantum theory and atomic structure*. Oxford University Press (1966). Una introducción al tema.

P. Atkins y J. de Paula, *Physical chemistry*. Oxford University Press y W. H. Freeman & Co. (2006). Los capítulos 8 y 9 proporcionan una explicación de la teoría cuántica y la estructura atómica.

J. Emsley, *Nature's building blocks*. Oxford University Press (2003). Una interesante guía sobre los elementos.

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998). Incluye un análisis detallado de las tendencias importantes en horizontal, vertical y diagonal de las propiedades de los átomos.

P.A. Cox, *The elements: their origin, abundance, and distribution*. Oxford University Press (1989). Examina el origen de los elementos, los factores que controlan sus muy diferentes abundancias y su distribución en la Tierra, en el sistema solar y en el universo.

J.A. Cleverty y N.G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry II. Recommendations*. Oxford University Press (2001). Este libro delinea las convenciones de la tabla periódica y las sustancias inorgánicas. Se le conoce coloquialmente como el "Libro rojo" debido a su inconfundible portada roja.

EJERCICIOS

1.1 Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones nucleares (indique la emisión de energía excesiva como un fotón de la radiación electromagnética, γ): (a) $^{14}N + {}^{4}He$ para producir ^{17}O; (b) $^{12}C + p$ para producir ^{13}N; (c) $^{14}N + n$ para producir ^{3}H y ^{12}C (esta última reacción produce el ^{3}H radiactivo en la atmósfera superior, presente en concentración de estado estacionario).

1.2 Una posible fuente de neutrones para los procesos de captura de este tipo de partículas mencionada en el texto es la reacción del ^{22}Ne con partículas α para producir ^{25}Mg y neutrones. Escriba la ecuación balanceada para la reacción nuclear.

1.3 Sin consultar material de referencia, delinee la forma de la tabla periódica con los números de los grupos y los periodos, e identifique los bloques *s*, *p* y *d*. Identifique todos los elementos que pueda (conforme avance en su estudio de la química inorgánica, deberá aprender las posiciones de todos los elementos de los bloques *s*-, *p*- y *d*- y asociar esas posiciones en la tabla periódica con sus propiedades químicas).

1.4 ¿Cuál es la relación de energía de un ion de He^+ en el estado basal a la de un ion Be^{3+}?

1.5 La energía de ionización del H es 13.6 eV. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 6$?

1.6 Calcule el número de onda ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) y la longitud de onda de la primera transición en la región visible del espectro atómico del hidrógeno.

1.7 ¿Qué relación hay entre los posibles números cuánticos de momento angular y el número cuántico principal?

1.8 ¿Cuántos orbitales hay en un nivel de número cuántico principal *n*? (Sugerencia: comience con $n = 1$, 2 y 3 y vea si puede reconocer el patrón.)

1.9 Complete la siguiente tabla:

n	l	m_l	Designación orbital	Número de orbitales
2			$2p$	
3	2			
			$4s$	
4		+3, +2,..., −3		

1.10 Use representaciones de los orbitales 2s y 2p para distinguir entre (a) la función de onda radial, (b) la función de distribución radial y (c) la función de onda angular.

1.11 Compare la primera energía de ionización del calcio con la del zinc. Explique la diferencia en términos del balance entre el apantallamiento con números crecientes de electrones *d* y el efecto de la carga nuclear creciente.

1.12 Compare las primeras energías de ionización de estroncio, bario y radio. Relacione la irregularidad con la contracción lantánida.

1.13 Las segundas energías de ionización de ciertos elementos del periodo 4 son

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
1145	1235	1310	1365	1592	1509 kJ mol^{-1}

Identifique el orbital a partir del cual ocurre la ionización y explique la tendencia para los valores.

1.14 Represente las configuraciones electrónicas de estado basal de (a) C, (b) F, (c) Ca, (d) Ga^{3+}, (e) Bi y (f) Pb^{2+}.

1.15 Represente las configuraciones electrónicas de estado basal de (a) Sc, (b) V^{3+}, (c) Mn^{2+}, (d) Cr^{2+}, (e) Co^{3+}, (f) Cr^{6+}, (g) Cu y (h) Gd^{3+}.

1.16 Represente las configuraciones electrónicas de estado basal de (a) W, (b) Rh^{3+}, (c) Eu^{3+}, (d) Eu^{2+}, (e) V^{5+} y (f) Mo^{4+}.

1.17 Identifique a los elementos que poseen las siguientes configuraciones electrónicas de estado basal: (a) $[Ne]3s^23p^4$, (b) $[Kr]5s^2$, (c) $[Ar]4s^23d^3$, (d) $[Kr]5s^24d^6$, (e) $[Kr]5s^24d^{10}5p^1$, (f) $[Xe]6s^24f^6$.

1.18 Explique las tendencias, elemento por elemento, a lo largo del periodo 3 en (a) energía de ionización, (b) afinidad electrónica y (c) electronegatividad.

1.19 Explique el hecho de que los dos elementos del grupo 5: niobio (periodo 5) y tantalio (periodo 6), tienen los mismos radios atómicos.

1.20 Analice la tendencia en electronegatividades a lo largo del periodo 2 del litio al flúor. ¿Puede explicar con detalle la diferencia de la tendencia en la energía de ionización?

1.21 Identifique los orbitales frontera de un átomo de Be.

1.22 Compare las tendencias generales en la energía de ionización, los radios atómicos y la electronegatividad y explique los paralelismos.

PROBLEMAS

1.1 Demuestre que un átomo con la configuración ns^2np^6 es esféricamente simétrico. ¿Es cierto esto para un átomo con la configuración ns^2np^3?

1.2 De acuerdo con la interpretación de Born, la probabilidad de hallar a un electrón en un elemento de volumen $d\tau$ es proporcional a $\psi^2 d\tau$. (a) ¿Cuál es la ubicación más probable de un electrón en un átomo de H en su estado basal? (b) ¿Cuál es la distancia de mayor probabilidad desde el núcleo y por qué es ésta diferente? (c) ¿Cuál es la distancia de mayor probabilidad para un electrón 2*s* respecto al núcleo?

1.3 Las energías de ionización del rubidio y la plata son 4.18 y 7.57 eV, respectivamente. Calcule las energías de ionización de un átomo de H con su electrón en los mismos orbitales como en esos dos átomos y explique las diferencias de valores.

1.4 Cuando una radiación de 58.4 nm de una lámpara de descarga de helio se dirige a una muestra de criptón, los electrones son expulsados con una velocidad de 1.59×10^6 m s^{-1}. La misma radiación expulsa electrones de átomos de rubidio con una velocidad de 2.45×10^6 m s^{-1}. ¿Cuáles son las energías de ionización (en eV) de los dos elementos?

1.5 Busque las propuestas antigua y moderna para la elaboración de la tabla periódica. Debe considerar los intentos para disponer a los elementos en hélices y conos, así como las más prácticas superficies bidimensionales. Según su opinión, ¿qué ventajas y desventajas hay en los diversos arreglos?

1.6 La decisión acerca de qué elementos deben identificarse como pertenecientes al bloque *f* ha sido materia de controversia. W.B. Jensen expresó una visión al respecto (*J. Chem. Educ.*, 1982, **59**, 635). Resuma la controversia y los argumentos de este autor.

1.7 Las abundancias naturales de elementos adyacentes en la tabla periódica por lo general difieren por un factor de 10 o más. Explique este fenómeno.

1.8 Balancee la siguiente reacción nuclear:

$$^{246}_{96}\mathrm{Cm} + ^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow ? + ^{1}_{0}\mathrm{n}$$

1.9 Explique cómo determinaría, con datos de tablas, si la reacción nuclear del problema 1.8 corresponde a una liberación de energía.

1.10 Considere el proceso de apantallamiento en los átomos utilizando al Be como ejemplo. ¿Qué es lo que está siendo apantallado? ¿De qué se apantalla? ¿Quién está llevando a cabo el apantallamiento?

1.11 En general, las energías de ionización aumentan a lo largo de un periodo de izquierda a derecha. Explique por qué la segunda energía de ionización del Cr es mayor, no menor, que la de Mn.

1.12 Dibuje figuras de los dos orbitales *d* que se ubican en el plano *xy* como proyecciones planas en el plano del papel. Nombre a cada dibujo con la función matemática apropiada e incluya un par de ejes coordenados cartesianos marcados. Establezca en forma correcta los lóbulos orbitales con los signos + y −.

1.13 Durante 1999 aparecieron en la literatura científica varios artículos en los que se plantea que los orbitales *d* de Cu_2O se han observado de manera experimental. En su artículo "Have orbitals really been observed?" ("¿Han sido observados realmente los orbitales?", *J. Chem. Educ.*, 2000, 77, 1494), Eric Scerri revisa esta afirmación y analiza si los orbitales pueden observarse físicamente. Resuma de manera breve sus argumentos.

1.14 En varios momentos se han propuesto las siguientes secuencias para los elementos a ser incluidos en el grupo 3: (a) Sc, Y, La, Ac; (b) Sc, Y, Lu, Lr. Debido a que los radios iónicos influyen en gran medida en las propiedades químicas de los elementos metálicos, podría considerarse el empleo de los radios iónicos como un criterio para el arreglo periódico de estos elementos. Considerando este criterio, ¿cuál de estas dos secuencias sería la preferida?

1.15 En el artículo "Ionization energies of atoms and atomic ions" ("Energías de ionización de átomos e iones atómicos", P.F. Lang y B.C. Smith, *J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 938), los autores analizan las aparentes irregularidades entre la primera y la segunda energías de ionización de los elementos de los bloques *d*- y *f*-. Describa cómo se racionalizan esas inconsistencias.

Estructura molecular y enlace

2

La interpretación de las estructuras y reacciones en química inorgánica a menudo se basa en modelos semicuantitativos. En este capítulo se estudia el uso de las representaciones pictóricas de los electrones en moléculas y los métodos para predecir sus formas, se examina el desarrollo de modelos de estructura molecular en términos de los conceptos de enlace-valencia y de la teoría de orbitales moleculares, se plantean conceptos que se emplearán a lo largo del texto para explicar las estructuras y reacciones de una gran variedad de especies, y se destaca la importancia de la interacción entre modelos cualitativos, experimentación y cálculos.

Gran parte de la química inorgánica depende de la relación que existe entre las propiedades químicas de los compuestos y sus estructuras electrónicas. El análisis más elemental del enlace covalente, tema de este capítulo, se hace en términos de los pares compartidos de electrones. Tal enfoque fue planteado por G.N. Lewis en 1916. A partir de ese momento, nuestra comprensión del enlace se ha enriquecido de modo considerable desde el punto de vista tanto experimental como teórico, en particular mediante el desarrollo de la teoría de orbitales moleculares. En este capítulo se revisa la elemental pero útil teoría de Lewis y mostramos que las teorías modernas incluyen algo de su espíritu, aunque van más allá.

Estructuras de Lewis

Lewis planteó que un **enlace covalente** se forma cuando dos átomos vecinos comparten un par de electrones. Un **enlace sencillo**, con un par de electrones (A:B), se denota como A—B; de la misma manera, un **doble enlace**, con dos pares de electrones compartidos (A::B), se denota como A=B, y un **triple enlace**, con tres pares de electrones compartidos (A:::B), se denota como A≡B. Un par de electrones de valencia que el átomo no emplea para enlazarse a otro (A:) se denomina **par de electrones no compartido**. Los pares no compartidos no contribuyen de manera directa al enlace, pero influyen en la forma de la molécula y en sus propiedades químicas.

2.1 La regla del octeto

Puntos clave: Los átomos comparten pares de electrones hasta que hayan adquirido un octeto de electrones de valencia.

Lewis encontró que podía explicar la existencia de una amplia gama de moléculas mediante la **regla del octeto:**

> *Cada átomo comparte electrones con átomos vecinos hasta alcanzar un total de ocho electrones de valencia (un "octeto").*

Como se vio en la sección 1.8 se logra una configuración de gas noble de capa cerrada cuando ocho electrones ocupan los subniveles *s* y *p* de la capa de valencia. Una excepción es el átomo de hidrógeno, que llena su capa de valencia, el orbital 1*s*, con dos electrones (un "dueto").

Estructuras de Lewis
2.1 La regla del octeto
2.2 Estructura y propiedades del enlace
2.3 El modelo RPECV

Teoría de enlace-valencia
2.4 La molécula de hidrógeno
2.5 Moléculas diatómicas homonucleares
2.6 Moléculas poliatómicas

Teoría de orbitales moleculares
2.7 Introducción a la teoría
2.8 Moléculas diatómicas homonucleares
2.9 Moléculas diatómicas heteronucleares
2.10 Propiedades de enlace

Orbitales moleculares de moléculas poliatómicas
2.11 Construcción de orbitales moleculares
2.12 La forma molecular en términos de orbitales moleculares

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS

La regla del octeto proporciona una manera sencilla de construir la **estructura de Lewis**, un diagrama que muestra el patrón de enlaces y los pares no compartidos en una molécula. En la mayoría de los casos se puede construir una estructura de Lewis en tres pasos:

1 Se decide la cantidad de electrones que han de incluirse en la estructura sumando los números de todos los electrones de valencia proporcionados por los átomos.

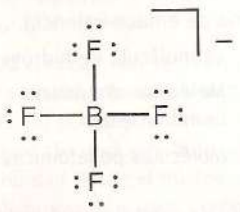
Cada átomo proporciona todos sus electrones de valencia (así, el H da un electrón y el O, con la configuración $[He]2s^2 2p^4$, proporciona 6). Cada una de las cargas negativas de un ion corresponde a un electrón adicional y cada una de las cargas positivas corresponde a un electrón menos.

2 Se escriben los símbolos químicos de los átomos en el arreglo que muestre qué átomos están enlazados.

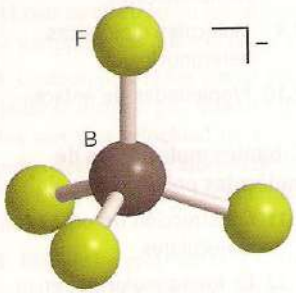
En la mayoría de los casos se conoce el arreglo o se puede hacer una suposición documentada. El elemento menos electronegativo suele ser el átomo central de una molécula, como en CO_2 y SO_4^{2-}, pero hay un sinnúmero de excepciones muy conocidas (entre ellas H_2O y NH_3).

3 Se distribuyen los electrones en pares de modo que haya un par de electrones que formen un enlace simple entre cada par de átomos enlazados, y luego se proporcionan pares de electrones (para constituir pares no compartidos o enlaces múltiples) hasta que cada átomo tenga un octeto.

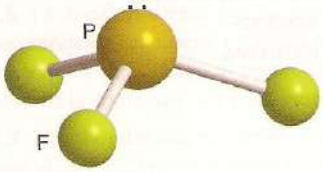
Cada uno de los pares de enlace (:) se representa entonces con una sola línea (—). Se supone que la carga neta de un ion poliatómico es poseída por un ion como un todo, no por un átomo individual en lo particular.



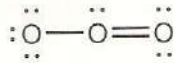
1 BF_4^-



2 BF_4^-



3 PF_3



4 O_3

Ejemplo 2.1 Representación de una estructura de Lewis

Represente una estructura de Lewis para el ion BF_4^-.

Respuesta Los átomos proporcionan $3 + (4 \times 7) = 31$ electrones de valencia; la carga negativa simple del ion refleja la presencia de un electrón adicional. Por lo tanto, se deben acomodar 32 electrones en 16 pares alrededor de los cinco átomos. Una solución es (**1**). La carga negativa se atribuye al ion como un todo, no a un átomo individual en lo particular.

Autoevaluación 2.1 Represente una estructura de Lewis para la molécula de PCl_3.

En la tabla 2.1 se dan ejemplos de estructuras de Lewis de ciertas moléculas e iones comunes. Excepto en casos sencillos, una estructura de Lewis no refleja la forma de la especie, sino sólo el patrón de enlaces y los pares no compartidos: muestra el número de las uniones, no la geometría de la molécula. Por ejemplo, el ion BF_4^- es, de hecho, tetraédrico (**2**), no plano, y la molécula de PF_3 es piramidal trigonal (**3**).

(a) Resonancia

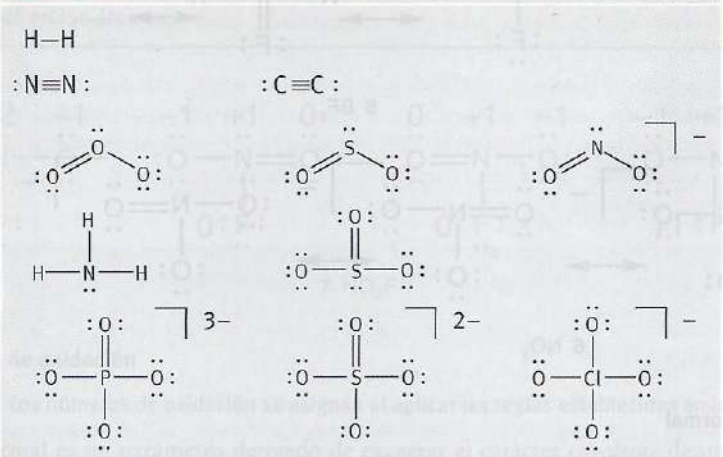
Puntos clave: La resonancia entre las estructuras de Lewis reduce la energía calculada de la molécula y distribuye el carácter enlazante de los electrones sobre la molécula; las estructuras de Lewis con energías similares proporcionan la mayor estabilización por resonancia.

Una estructura de Lewis sola a menudo es una descripción inadecuada de la molécula. Por ejemplo, la estructura de Lewis del O_3 (**4**) sugiere de manera incorrecta que un enlace O—O es diferente del otro, cuando en realidad tienen longitudes idénticas (128 pm) intermedias entre las de enlace simple O—O y las del doble enlace O=O (148 y 121 pm, respectivamente). Para solventar esta deficiencia de la descripción de Lewis se incluye el concepto de **resonancia**, en el cual la estructura real de la molécula se toma como una superposición o promedio de todas las estructuras de Lewis factibles correspondientes a un arreglo atómico dado.

La resonancia se indica con una flecha con doble punta:

En esta etapa no se indica la forma de la molécula. La resonancia debe representarse como una *mezcla* de estructuras, no como una alternancia vacilante entre ellas. En términos de la mecáni-

Tabla 2.1 Estructuras de Lewis de algunas moléculas simples*



* Sólo se dan las estructuras de resonancia representativas. Las formas se indican únicamente para moléculas diatómicas y triatómicas.

ca cuántica, la distribución de electrones de cada estructura está representada por una función de onda y la función de onda real, ψ, de la molécula es la superposición de las funciones de onda individuales para cada estructura contribuyente:[1]

$$\psi = \psi(\text{O—O=O}) + \psi(\text{O=O—O})$$

La función total se escribe como una superposición con contribuciones iguales de ambas estructuras, ya que las dos tienen idénticas energías. La estructura *combinada* de dos o más estructuras de Lewis se denomina **híbrido de resonancia**. Nótese que la resonancia ocurre entre estructuras que difieren sólo en la ubicación de los electrones; la resonancia no ocurre entre estructuras en las cuales los propios átomos caen en distintas posiciones. Por ejemplo, no hay resonancia entre las estructuras SOO y OSO.

La resonancia tiene dos efectos principales:

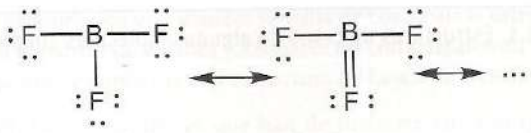
1 La resonancia promedia las características de enlace en la molécula.

2 La energía de la estructura del híbrido de resonancia es más baja que la de cualquier estructura simple contribuyente.

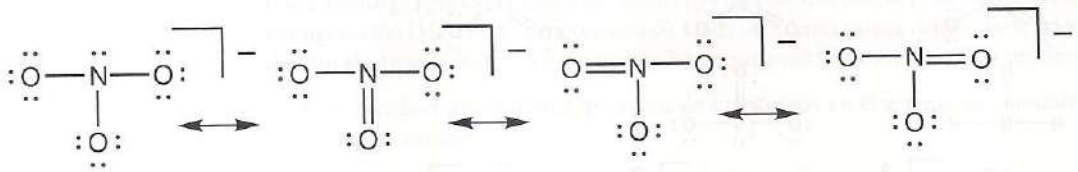
La energía del híbrido de resonancia del O_3, por ejemplo, es menor que la de cualquier estructura individual sola; además, la resonancia es más importante cuando hay varias estructuras con idéntica energía que pueden representarse para describir la molécula, como en el caso del O_3. En tales casos, todas las estructuras de la misma energía contribuyen por igual a la estructura global.

Las estructuras con energías diferentes también pueden contribuir al híbrido de resonancia global, pero, en general, cuanto mayor es la diferencia de energía entre dos estructuras de Lewis, menos contribuye la de energía más alta. Por ejemplo, la molécula de BF_3 podría considerarse un híbrido de resonancia de las estructuras mostradas en (**5**), pero la primera estructura domina aun cuando el octeto esté incompleto. En consecuencia, el BF_3 debe considerarse *en primera instancia* poseedor de una estructura con una pequeña mezcla de carácter de doble enlace. En contraste, en el ion NO_3^- (**6**) dominan las últimas tres estructuras y consideraremos que el ion tiene un carácter de doble enlace parcial.

[1] Esta función de onda no se encuentra normalizada (sección 1.5). Con frecuencia se deben omitir las constantes de normalización de las combinaciones lineales para clarificar su estructura. Las propias funciones de onda se formulan en la teoría de enlace-valencia, que se describe más adelante.



5 BF_3



6 NO_3^-

(b) Carga formal

Puntos clave: La carga formal es la carga que un átomo tendría si pares de electrones estuvieran igualmente compartidos; las estructuras de Lewis con cargas formales bajas suelen poseer la energía más baja.

La decisión acerca de cómo distribuir de la mejor manera los electrones para generar la estructura de Lewis con la menor energía puede ponerse en términos cuantitativos sencillos asignando la **carga formal**, f, a cada uno de los átomos, la carga que poseerían si los enlaces fueran perfectamente covalentes, con cada par de electrones compartido por igual entre los dos átomos que se están enlazando. Es decir, se supone que cada átomo "aporta" uno de los electrones de un par de enlace. Cada par no compartido de electrones pertenece por completo al átomo en el cual éste reside. La carga formal es entonces la carga neta del átomo basada en este modelo de "covalencia pura y compartición perfecta" del enlace y es una medida del grado en el cual el átomo ha ganado o perdido electrones para alcanzar la estructura de Lewis. De manera más precisa,

$$f = V - L - \tfrac{1}{2}P \tag{2.1}$$

donde V es el número original de electrones de valencia del átomo, L es el número de pares de electrones no compartidos que posee ese átomo en la estructura de Lewis de la molécula, y P es el número de electrones compartidos. Así, la carga formal se establece como la diferencia entre el número de electrones de valencia en el átomo libre y el número que el átomo posee en la molécula, si se supone que posee un electrón por cada par compartido y ambos electrones de cada uno de sus pares no compartidos (figura 2.1). Por ejemplo, considérese al nitrógeno en el ion amonio, NH_4^+. El nitrógeno tiene cinco electrones de valencia, no hay pares no compartidos y existen ocho electrones compartidos en los cuatro enlaces N—H. Por consiguiente, la carga formal en el nitrógeno es $5 - 0 - 4 = +1$. La carga formal representa (en un sentido idealizado) el número de electrones que un átomo gana o pierde cuando ingresa en el enlace covalente perfecto con otros átomos. La suma de las cargas formales en una estructura de Lewis es igual a la carga total de la especie (y, en consecuencia, es cero para una molécula eléctricamente neutra).

Es común el caso donde la estructura de Lewis con menor energía es aquella que posee las cargas formales más bajas en los átomos (ya que tal estructura corresponde a la menor reorganización electrónica posible) y donde al elemento más electronegativo se le asigna una carga formal negativa y al elemento menos electronegativo se le asigna una positiva.

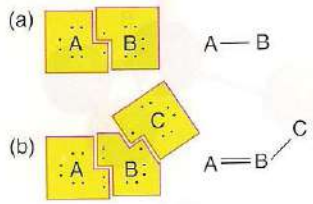


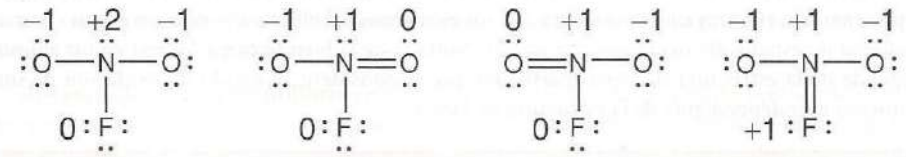
Figura 2.1 Representación del cálculo de la carga formal. Las líneas muestran cómo se asignan los electrones de enlace y los de los pares no compartidos a cada átomo (a) en una molécula diatómica A—B y (b) en una molécula triatómica A=B—C. La carga formal en cada átomo es la diferencia entre el número de electrones obtenidos de esta manera y el los que posee el átomo libre, neutro.

Ejemplo 2.2 Escritura de estructuras resonantes y evaluación de sus cargas formales

Escriba estructuras de resonancia para la molécula de NO_2F e identifique la dominante.

Respuesta En (7) se muestran cuatro estructuras de Lewis y sus cargas formales. Es poco probable que se logre una baja energía con una carga positiva en un átomo de F electronegativo. Cada estructura tiene una carga positiva sobre el átomo de N, pero es probable que la estructura con la carga más alta sea la que posea la energía más alta. De este modo, es más probable que las dos estructuras con enlaces N=O sean las que dominen en la resonancia.

Autoevaluación 2.2 Escriba estructuras de resonancia para el ion nitrito, NO_2^-, e identifique la carga formal en los átomos.



7 NO_2F

(c) Estados de oxidación

Punto clave: Los números de oxidación se asignan al aplicar las reglas establecidas en la tabla 2.2.

La carga formal es un parámetro derivado de exagerar el carácter *covalente* de un enlace. El **número de oxidación**, ω (omega),[2] es un parámetro que se obtiene al exagerar el carácter *iónico* de un enlace. Puede considerarse como la carga que un átomo tendría si el átomo más electronegativo de un enlace adquiriera completamente los dos electrones del enlace. El **estado de oxidación** es el estado físico del elemento correspondiente a su número de oxidación; de esta manera, a un átomo puede *asignársele* un número de oxidación y estar *en* el correspondiente estado de oxidación.[3] Cada átomo de O de un compuesto se considera un ion O^{2-} (siempre que no esté presente un enlace O—F) y, en consecuencia, se le asigna un número de oxidación de –2. De la misma forma, la estructura iónica exagerada de NO_3^- es $N^{5+}(O^{2-})_3$, de modo que el número de oxidación del nitrógeno en este compuesto es +5, que se denota ya sea como N(V) o como N(+5). Estas convenciones podrán utilizarse incluso si el número de oxidación es negativo, de manera que el oxígeno posee un número de oxidación –2, denotado como O(–2) o, más raramente, como O(–II), en la mayoría de sus compuestos.

Tabla 2.2 Determinación del número de oxidación*

	Número de oxidación
1. La suma de los números de oxidación de todos los átomos en la especie es igual a su carga total.	
2. Para átomos en su forma elemental	0
3. Para átomos del grupo 1	+1
Para átomos del grupo 2	+2
Para átomos del grupo 13 (excepto B)	$+3(EX_3)$, $+1(EX)$
Para átomos del grupo 14 (excepto C, Si)	$+4(EX_4)$, $+2(EX_2)$
4. Para hidrógeno	+1 en combinación con no metales –1 en combinación con metales
5. Para flúor	–1 en todos sus compuestos
6. Para oxígeno	–2, a menos que se combine con F –1 en peróxidos (O_2^{2-}) $-\frac{1}{2}$ en superóxidos (O_2^-) $-\frac{1}{3}$ en ozónidos (O_3^-)
7. Halógenos	–1 en la mayoría de los compuestos, a menos que se enlace a otros elementos incluido el oxígeno o halógenos más electronegativos

* Para determinar un número de oxidación, siga las reglas en el orden dado. Reflexione en cuanto haya asignado el número de oxidación. Estas reglas no son exhaustivas, pero resultan aplicables a una amplia gama de compuestos comunes.

[2] No hay un símbolo formalmente acordado para el número de oxidación.

[3] En la práctica, los químicos inorgánicos usan de manera indistinta los términos *número de oxidación* y *estado de oxidación*, pero en este texto se conservará esta distinción.

En la práctica, los números de oxidación se asignan al aplicar un conjunto de reglas sencillas (tabla 2.2). Tales reglas reflejan los efectos de la electronegatividad para las estructuras "iónicamente exageradas" de compuestos, y se ajustan al aumento en el grado de oxidación que se esperaría conforme aumenta el número de átomos de oxígeno en el compuesto (como al ir de NO a NO_3^-). Este aspecto del número de oxidación se retoma en el capítulo 5. Muchos elementos —por ejemplo, el nitrógeno, los halógenos y los elementos del bloque *d*— pueden existir en una variedad de estados de oxidación (tabla 2.2). Nótese que si bien la carga formal en un átomo depende de la estructura de Lewis particular que se considere, el estado de oxidación de un elemento es independiente de la estructura de Lewis.

Ejemplo 2.3 Asignación de un número de oxidación a un elemento

¿Cuál es el número de oxidación para: (a) el S en el sulfuro de hidrógeno, H_2S, (b) el Mn en el ion permanganato, MnO_4^-?

Respuesta Siga los pasos establecidos en la tabla 2.2, en el orden sugerido. (a) La carga global de la especie es 0; de este modo, $2\omega(H) + \omega(S) = 0$. Como $\omega(H) = +1$ en combinación con un no metal, se deduce que $\omega(S) = -2$. (b) La suma de los números de todos los átomos es –1, de modo que $\omega(Mn) + 4\omega(O) = -1$. Como $\omega(O) = -2$, se deduce que $\omega(Mn) = -1 - 4(-2) = +7$. Es decir, MnO_4^- es un compuesto de Mn(VII). Su nombre formal es ion tetraoxomanganeso (VII).[1*]

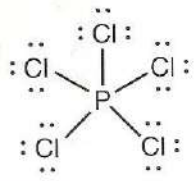
Autoevaluación 2.3 ¿Cuál es el número de oxidación de: (a) O en O_2^+, (b) P en PO_4^{3-}?

[1*] *N. del R. T.*: Las recomendaciones de la IUPAC insisten en que el nombre sistemático de un anión complejo como el MnO_4^- debe llevar el sufijo *ato*, de tal manera que a este anión debe denominársele tetraoxomanganato (VII).

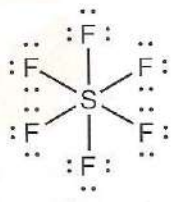
(d) Hipervalencia

Punto clave: La hipervalencia y la expansión del octeto se presentan en los elementos posteriores al periodo 2.

Los elementos del periodo 2, de Li a Ne, obedecen muy bien la regla del octeto, pero elementos de periodos posteriores muestran desviaciones. Por ejemplo, el enlace en el PCl_5 requiere que el átomo de P tenga 10 electrones en su capa de valencia, un par para cada enlace P—Cl (**8**). De manera similar, en SF_6 el átomo de S debe tener 12 electrones si es que cada átomo de F va a enlazarse al átomo de S central mediante un par de electrones (**9**). Las especies de este tipo, que requieren la presencia de más de un octeto de electrones alrededor de al menos un átomo, se denominan **hipervalentes**. Las especies con estructuras de Lewis que incluyen octetos expandidos pero que *no necesariamente* poseen más de ocho electrones de valencia no se consideran hipervalentes. Por lo tanto, SO_4^{2-} no es hipervalente porque puede trazarse una estructura de Lewis con un octeto de electrones alrededor del átomo de S aun cuando en algunas otras estructuras de Lewis contribuyentes exhiba 12 electrones en su capa de valencia.



8 PCl_5



9 SF_6

La explicación tradicional de la hipervalencia (para SF_6, por ejemplo) y de la expansión de octetos en general (para ciertas estructuras de Lewis del SO_4^{2-}, por ejemplo) recurre a la disponibilidad de los orbitales *d* no ocupados de bajo contenido energético, que pueden dar cabida a los electrones adicionales. De acuerdo con esta explicación, un átomo de P podrá acomodar más de ocho electrones si hace uso de sus orbitales 3*d* vacantes. En PCl_5, con sus cinco pares de electrones de enlace, debe utilizarse por lo menos un orbital 3*d* además de los cuatro orbitales 3*s* y 3*p* de la capa de valencia. La escasa presencia de la hipervalencia en el periodo 2 se atribuye entonces a la ausencia de orbitales 2*d*. Sin embargo, la verdadera razón de esa escasa presencia de la hipervalencia en el periodo 2 puede deberse a la dificultad geométrica de acomodar más de cuatro átomos alrededor de un átomo central pequeño, además de que efectivamente sí tiene poca oportunidad de disponer de los orbitales *d*. La teoría de orbitales moleculares del enlace, que se describe más adelante en este capítulo, plantea que la explicación tradicional hace un énfasis excesivo en el papel que desempeñan los orbitales *d* en los compuestos hipervalentes (sección 2.11b).

2.2 Estructura y propiedades del enlace

Ciertas propiedades de los enlaces son aproximadamente las mismas en diversos compuestos donde participan los mismos elementos. Así, si se conoce la energía de un enlace O—H en el H_2O, se podrá utilizar con cierta confianza el mismo valor para el enlace O—H en el CH_3OH.

En esta etapa centraremos nuestra atención en dos de las características más importantes de un enlace: su longitud y su energía.

(a) Distancia de enlace

Puntos clave: La distancia de enlace en equilibrio en una molécula es la separación de los centros de dos átomos enlazados; los radios covalentes varían en la tabla periódica casi de la misma forma que los radios metálicos e iónicos.

La **distancia de enlace en equilibrio** en una molécula es la distancia entre los centros de los dos átomos enlazados. Existe en la literatura una abundante información sobre la distancias de enlace, la mayor parte de la cual se obtiene mediante difracción de rayos X en sólidos (sección 6.1). Las distancias de enlace en equilibrio de las moléculas en fase gaseosa suelen determinarse mediante espectroscopia de infrarrojo o de microondas, o más directamente por medio de la difracción de electrones. En la tabla 2.3 se presentan algunos valores típicos.

En una razonable primera aproximación, las distancias de enlace en equilibrio están en función de las contribuciones que cada átomo aporta al par enlazado. La contribución de un átomo a un enlace covalente se llama **radio covalente** del elemento (**10**). Se pueden utilizar los radios covalentes de la tabla 2.4 para predecir, por ejemplo, que la longitud de un enlace P—N es 110 pm + 74 pm = 184 pm; de manera experimental, esta longitud de enlace se aproxima a 180 pm en un sinnúmero de compuestos. Las longitudes de enlace experimentales deben utilizarse siempre que sea posible, si bien los radios covalentes son útiles para realizar estimaciones prudentes cuando no se dispone de datos medidos.

Los radios covalentes varían a lo largo de la tabla periódica de una manera muy parecida a la de los radios metálicos e iónicos (sección 1.9a), por las mismas razones, y los más pequeños se encuentran cerca del F. Los radios covalentes son aproximadamente iguales a la separación de los núcleos cuando los kernel de los dos átomos se hallan en contacto: los electrones de valencia atraerán a los dos átomos hasta que la repulsión entre los kernel comience a dominar. Un radio covalente expresa la proximidad de los átomos *enlazados*; la proximidad de los átomos *no enlazados* en moléculas vecinas que se encuentran en contacto se expresa en términos del **radio de van der Waals** del elemento, que es la separación internuclear cuando las capas de *valencia* de los dos átomos están en contacto no enlazante (**11**). Los radios de van der Waals son de capital importancia para entender el empaquetamiento de los compuestos moleculares en cristales, las conformaciones adoptadas por moléculas pequeñas pero flexibles y las formas de las macromoléculas biológicas (capítulo 26).

(b) Energía de enlace

Puntos clave: La energía de un enlace se mide por medio de su entalpía de disociación; se utilizan entalpías de enlace medias para realizar estimaciones de entalpías de reacción.

Una medida termodinámica conveniente de la energía de un enlace AB es la **entalpía de disociación de enlace**, ΔH°(A–B) la entalpía de reacción estándar para el proceso

$$AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$$

La **entalpía media de enlace**, B, es la entalpía de disociación promedio tomada para una serie de enlaces A—B en diferentes moléculas (tabla 2.5).

Las entalpías medias de enlace pueden utilizarse para estimar entalpías de reacción; sin embargo, deben emplearse los datos termodinámicos sobre especies reales siempre que sea posible por encima de los valores medios, ya que estos últimos pueden ser equívocos. Por ejemplo, la entalpía del enlace Si—Si va de 226 kJ mol^{-1} en Si_2H_6 a 322 kJ mol^{-1} en $Si_2(CH_3)_6$. Los valores de la tabla 2.5 se consideran datos de último recurso: pueden usarse para realizar estimaciones aproximadas de las entalpías de reacción cuando no se dispone de entalpías de formación o entalpías de enlace reales.

Ejemplo 2.4 Realizando estimaciones haciendo uso de las entalpías medias de enlace

Estime la entalpía de reacción para la producción de $SF_6(g)$ a partir de $SF_4(g)$ considerando que las entalpías medias de enlace de F_2, SF_4 y SF_6 son 158, 343 y 327 kJ mol^{-1}, respectivamente, a 25°C.

Respuesta La reacción es

$$SF_4(g) + F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$$

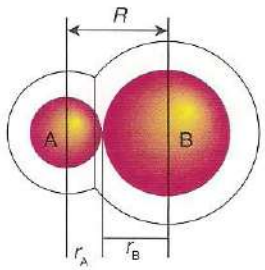
Tabla 2.3 Longitudes de enlace, R_e/pm

H_2^+	106
H_2	74
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	160
N_2	109
O_2	121
F_2	144
Cl_2	199
I_2	267

Tabla 2.4 Radios covalentes r_{cov}/pm*

H			
37			
C	**N**	**O**	**F**
77 (1)	74 (1)	66 (1)	64
67 (2)	65 (2)	57 (2)	
60 (3)	54 (3)		
70 (a)			
Si	**P**	**S**	**Cl**
118	110	104 (1)	99
		95 (2)	
Ge	**As**	**Se**	**Br**
122	121	117	114
	Sb	**Te**	**I**
	141	137	133

* Los valores son para enlaces simples, excepto cuando se indica lo contrario (entre paréntesis); (a) denota aromático.

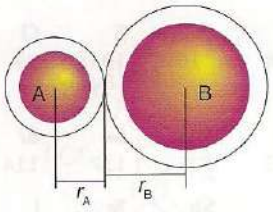


10 Radio covalente

Tabla 2.5 Entalpías medias de enlace, B/(kJ mol^{-1})*

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1) 612 (2) 837 (3) 518 (a)									
N	388	305 (1) 613 (2) 890 (3)	163 (1) 409 (2) 946 (3)								
O	463	360 (1) 743 (2)	157	146 (1) 497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259	464	523	343	250	212		264		
P	322 (1)									201 480 (3)	
Si	318			466							226

* Los valores son para enlaces simples, excepto cuando se indica lo contrario (entre paréntesis); (a) denota aromático.



11

En esta reacción, una mol de enlaces F—F y cuatro moles de enlaces S—F (en SF_4) deben romperse y corresponden a un cambio de entalpía de 158 kJ + (4 × 343 kJ) = 1 530 kJ. Este cambio de entalpía es positivo porque la energía se utilizará para romper enlaces. Luego deben formarse seis moles de enlaces S—F (en SF_6) y éstos corresponden a un cambio de entalpía de 6 × (−327 kJ) = −1 962 kJ. Este cambio de entalpía es negativo porque se libera energía cuando se forman enlaces. Por lo tanto, el cambio de entalpía neta es

$\Delta H^\circ = +1530\ \text{kJ} - 1962\ \text{kJ} = -432\ \text{kJ}$

En consecuencia, la reacción es fuertemente exotérmica. El valor experimental para la reacción es de −434 kJ, que se encuentra en excelente concordancia con el valor estimado.

Autoevaluación 2.4 Estime la entalpía de formación de H_2S a partir de S_8 (una molécula cíclica) y H_2.

(c) Tendencias de la entalpía de enlace en el bloque *p*

Puntos clave: Para un elemento E que no tiene pares no compartidos, la entalpía de enlace E—X disminuye hacia abajo en el grupo; para un elemento que tiene pares no compartidos, la entalpía del enlace E—X suele incrementarse entre los periodos 2 y 3 y luego disminuye hacia abajo del grupo.

La tendencia en las entalpías medias de enlace en el bloque *p* pueden resumirse como sigue:

Para un elemento E que no tiene pares no compartidos, la entalpía de enlace E—X disminuye hacia abajo en un grupo. Algunos ejemplos de esta tendencia son:

	B/(kJ mol^{-1})		B/(kJ mol^{-1})		B/(kJ mol^{-1})
C—C	347	C—H	412	C—Cl	327
Si—Si	222	Si—H	328	Si—Cl	391
Ge—Ge	188	Ge—H	347	Ge—Cl	342

Los átomos más pequeños forman enlaces más fuertes porque los electrones compartidos se encuentran más cerca de cada uno de los núcleos atómicos. El alto valor del enlace Si—Cl se atribuye a la gran diferencia de electronegatividad entre Si y Cl. Otra tendencia general es la siguiente:

Para un elemento que tiene pares no compartidos, la entalpía de enlace se reduce hacia abajo en un grupo, si bien el valor para un elemento cabeza de grupo es anómalo y más pequeño que la entalpía de enlace de un elemento en el periodo 3, con excepción del hidruro.

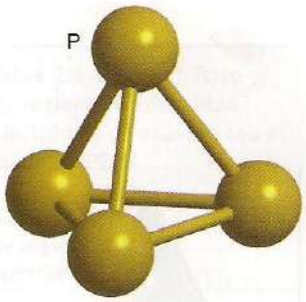
A continuación se presentan algunos ejemplos de esta tendencia:

	B/(kJ mol^{-1})		B/(kJ mol^{-1})		B/(kJ mol^{-1})
N—N	165	N—Cl	194	H—H	388
P—P	200	P—Cl	319	P—H	322
As—As	180	As—Cl	317	As—H	247

La relativa debilidad de los enlaces sencillos entre los elementos del periodo 2 que tienen pares no compartidos se atribuye a menudo a la proximidad de estos pares en átomos vecinos y a la repulsión entre ellos. En el periodo 2, los pares de electrones no compartidos en átomos vecinos están cerca y las repulsiones electrón-electrón dan lugar a una reducción de la entalpía de enlace. Esta reducción se observa en el caso de los enlaces E—E y E—X si X también posee pares no compartidos. Nótese que esta tendencia no se observa para E–H debido a que un átomo de H no tiene un par no compartidos de electrones.

Se pueden interpretar (y ser recordadas) diversas características de los elementos del bloque *p* con ayuda de argumentos basados en entalpías de enlace. Por ejemplo, la entalpía de disociación de enlaces del BO gaseoso es de 788 kJ mol^{-1}, mientras que la entalpía del enlace sencillo BO es de 523 kJ mol^{-1}. De ello se infiere que el enlace boro-oxígeno en BO debe ser al menos doble y tal vez triple. Aunque los alcanos de cadena abierta con menos de cuatro átomos de C son termodinámicamente estables con respecto a la descomposición en sus elementos, sus análogos con silicio, los silanos, Si_nH_{2n+2}, son inestables con respecto a Si(s) y H_2(g). Esta diferencia es resultado de la energía del enlace C—C comparado con el enlace Si—Si y de la debilidad del enlace Si—H en comparación con la del enlace H—H. La energía del enlace C—C también explica la extensa **concatenación** en los compuestos de carbono, es decir, la formación de cadenas de átomos del mismo elemento (sección 13.5b).

La tendencia en las energías de enlace para átomos con pares no compartidos se ilustra con el enlace sencillo P—P, para el cual B = 200 kJ mol^{-1}, comparado con el enlace sencillo N—N, para el cual B = 165 kJ mol^{-1}; sin embargo, el nitrógeno forma enlaces múltiples mucho más fuertes que el fósforo. Esta diferencia puede explicar el hecho de que el fósforo se encuentre como moléculas P_4 en condiciones normales (**12**), mientras que el nitrógeno se halla como moléculas N_2 (:N≡N:, sección 14.1). La considerable diferencia en las entalpías de los enlaces sencillo y triple de nitrógeno también explica la poca tendencia a la concatenación existente en sus compuestos. Así, la hidrazina, $H_2N—NH_2$ (el análogo del etano) es fuertemente endoérgica[4] a temperatura ambiente ($\Delta_f G^\ominus$ = +149 kJ mol^{-1}) y los análogos de alcanos de cadena de mayor tamaño se desconocen.



12 P_4

Existen diferencias similares en el grupo 16 (capítulo 15). La entalpía del enlace sencillo S—S es mayor que la entalpía del enlace sencillo O—O (263 y 142 kJ mol^{-1}, respectivamente). Sin embargo, las entalpías de enlace de la especie doblemente enlazada O_2 (O=O) es significativamente más grande que la del S_2 (498 y 431 kJ mol^{-1}, respectivamente). Esta diferencia explica por qué el azufre elemental forma anillos o cadenas con enlaces sencillos S—S, mientras que el oxígeno existe como moléculas diatómicas. De manera similar, la concatenación en el azufre lleva a polisulfuros de fórmula $[S—S—S]^{2-}$ y $[S—S—S—S—S]^{2-}$, pero los aniones polioxígeno más allá de O_3^- se desconocen.

Una clara explicación de los argumentos sobre entalpía de enlace se relaciona con los **compuestos subvalentes**, o compuestos en los cuales se forman menos enlaces de lo que sugieren las reglas de valencia, como PH_2. Si bien este compuesto es termodinámicamente estable con respecto a la disociación en los átomos constituyentes, es inestable en cuanto a la desproporción

$$3\ PH_2(g) \rightarrow 2\ PH_3(g) + \tfrac{1}{4}\ P_4(s)$$

En una reacción de desproporción, un reactante genera dos productos: uno en un estado de oxidación más bajo y otro en uno más alto. El origen de la espontaneidad de esta reacción radi-

[4] Un compuesto endoérgico es aquél que tiene una energía de Gibbs estándar de formación positiva y, por lo tanto, *es termodinámicamente inestable con respecto a sus elementos.*

ca en la energía de los enlaces P—P en el fósforo sólido, P_4. Hay un mismo número (seis) de enlaces P—H en los reactantes que los existentes en los productos, si bien los reactantes no tienen enlaces P—P.

Aunque los cambios de entalpía constituyen una guía razonablemente confiable para estimar la estabilidad, la entropía también desempeña una función, en particular cuando interviene una especie gaseosa. En consecuencia, los juicios son más confiables cuando se basan en la energía de Gibbs y no en la entalpía por sí sola.

(d) Electronegatividad y entalpía de enlace

Puntos clave: La escala de Pauling de electronegatividad es útil para estimar entalpías de enlace y para evaluar las polaridades de los enlaces.

El concepto de electronegatividad se expuso en la sección 1.9d, donde se definió como el poder de un átomo de un elemento para atraer electrones hacia sí mismo cuando forma parte de un compuesto. Cuanto mayor es la diferencia en electronegatividad entre dos elementos, A y B, mayor es el carácter iónico del enlace A—B.

La formulación original de Linus Pauling de electronegatividad permitió aclarar conceptos relacionados con la energética de la formación de enlaces. Por ejemplo, en la formación de AB a partir de las moléculas A_2 y B_2,

$$A_2(g) + B_2(g) \rightarrow 2\,AB(g)$$

Él argumentaba que el exceso de energía, ΔE, del enlace A—B sobre la energía promedio de los enlaces A—A y B—B puede atribuirse a la presencia de contribuciones iónicas al enlace covalente; asimismo, Pauling definió la diferencia en electronegatividad como

$$\left|\chi_p(A) - \chi_p(B)\right| = 0.102(\Delta E/\text{kJ mol}^{-1})^{1/2} \qquad (2.2a)$$

donde

$$\Delta E = B(A—B) - \tfrac{1}{2}\{B(A—A) + B(B—B)\} \qquad (2.2b)$$

con B(A—B) como la entalpía media del enlace A—B. Así, si la entalpía del enlace A—B es significativamente mayor que el promedio de los enlaces A—A y B—B no polares, se presumirá que hay una contribución iónica sustancial a la función de onda y, por consiguiente, una gran diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Las electronegatividades de Pauling aumentan con el número de oxidación creciente del elemento, y los valores de la tabla 1.8 son para el estado de oxidación más común.

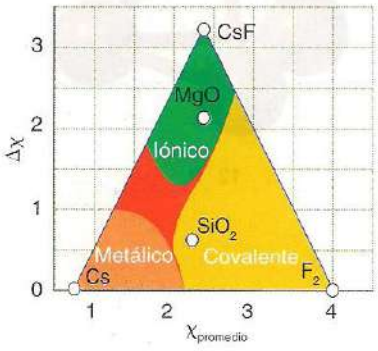


Figura 2.2 Triángulo de Ketelaar, que muestra cómo puede utilizarse una gráfica de la electronegatividad promedio contra la diferencia de electronegatividades para clasificar el tipo de enlace en compuestos binarios.

Las electronegatividades de Pauling son útiles para estimar las entalpías de enlace entre elementos de diferente electronegatividad y hacer evaluaciones cualitativas de las polaridades de enlaces. Por lo general, los compuestos binarios en los cuales la diferencia de electronegatividad entre dos elementos es mayor a aproximadamente 1.7 pueden considerarse predominantemente iónicos; sin embargo, esta áspera distinción fue refinada por Antón van Arkel y Jan Ketelaar en la década de los años cuarenta del siglo pasado, cuando plantearon un triángulo con vértices que representaban los enlaces iónico, covalente y metálico. El **triángulo de Ketelaar** (de manera más apropiada, *triángulo de Arkel-Ketelaar*) fue elaborado por Gordon Sproul, quien construyó un triángulo basado en la diferencia de electronegatividades ($\Delta\chi$) de los elementos en un compuesto binario y su electronegatividad promedio (χ_{promedio}, figura 2.2). Cuando se estudien los capítulos siguientes, se verá que este concepto básico puede enriquecerse y utilizarse para clasificar una amplia gama de compuestos de diferentes tipos.

El enlace iónico se caracteriza por una diferencia de electronegatividades considerable. Debido a que una diferencia notoria indica que la electronegatividad de un elemento es alta y la del otro es baja, la electronegatividad promedio debe tener un valor intermedio. Por ejemplo, el compuesto CsF, con $\Delta\chi = 3.19$ y $\chi_{\text{promedio}} = 2.38$, se halla en el vértice "iónico" del triángulo. El enlace covalente se caracteriza por una pequeña diferencia en las electronegatividades. Tales compuestos se ubican en la base del triángulo. Los compuestos binarios que se enlazan primordialmente de manera covalente se forman por lo general entre no metales, que tienen altas electronegatividades. De ello se infiere que la región covalente del triángulo se halla en la esquina inferior derecha. Esta esquina del triángulo está ocupada por el F_2, que tiene $\Delta\chi = 0$ y $\chi_{\text{promedio}} = 3.98$ (el valor máximo de electronegatividad de Pauling). El enlace metálico también se caracteriza por una di-

ferencia pequeña en la electronegatividad y se ubica asimismo en la base del triángulo; no obstante, en el enlace metálico las electronegatividades son bajas, los valores promedio son por lo mismo también bajos y, en consecuencia, el enlace metálico ocupa la esquina inferior del lado izquierdo del triángulo. La esquina externa está ocupada por el Cs, que tiene $\Delta\chi = 0$ y $\chi_{promedio} = 0.79$ (el valor mínimo de la electronegatividad de Pauling). La ventaja de usar un triángulo de Ketelaar sobre la simple diferencia de electronegatividades es que permite distinguir entre los enlaces covalente y metálico, que se indican mediante una pequeña diferencia en la electronegatividad.

Para predecir qué tipo de enlace es probable que domine en un compuesto binario, puede utilizarse un triángulo de Ketelaar. Por ejemplo, en MgO, $\Delta\chi = 3.44 - 1.31 = 2.13$ y $\chi_{promedio} = 2.38$. Estos valores ubican al MgO en la región iónica del triángulo. En contraste, para el SiO_2, $\Delta\chi = 2.58 - 1.90 = 0.68$ y $\chi_{promedio} = 2.24$; estos valores ubican al SIO_2 más abajo en el triángulo, comparado con MgO en una región de enlace covalente.

Ejemplo 2.5 Uso de un triángulo de Ketelaar

Utilice los valores de electronegatividad de la tabla 1.8 y el triángulo de Ketelaar de la figura 2.2 para predecir qué tipo de enlace es probable que domine en el CaO.

Respuesta En CaO, $\Delta\chi = 3.44 - 1.00 = 2.44$ y $\chi_{promedio} = 2.22$. Estos valores ubican al CaO en la región iónica del triángulo.

Autoevaluación 2.5 Prediga qué tipo de enlace es probable que domine en el P_2O_5.

2.3 El modelo RPECV

El **modelo de repulsión de pares de electrones de capa de valencia**, de la geometría molecular es una simple extensión de las ideas de Lewis y ha tenido un sorprendente éxito para predecir las formas de las moléculas poliatómicas. La teoría se basa en planteamientos hechos por Nevil Sidgwick y Herbert Powell en la década de 1940; posteriormente, Ronald Gillespie y Ronald Nyholm la ampliaron y ubicaron en un contexto más moderno.

(a) Formas básicas

Puntos clave: En el modelo RPECV, las regiones de densidad electrónica acrecentada se apartan lo más posible y la forma de la molécula se identifica cuando se considera a la ubicación de los átomos en la estructura resultante.

La primera suposición del modelo RPECV es que las regiones de densidad electrónica prominente, esto es, los pares de electrones no compartidos y las concentraciones de electrones asociadas a los enlaces, se van a ubicar lo más lejos posible de modo que las repulsiones entre ellas se minimicen. Por ejemplo, cuatro de tales regiones de densidad electrónica se dirigirán hacia los vértices de un tetraedro regular, cinco de ellas caerán en las esquinas de una dipirámide trigonal y así sucesivamente (tabla 2.6).

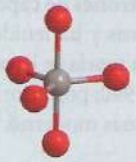
Si bien la disposición de las regiones de elevada densidad electrónica —tanto las regiones de enlace como las asociadas a los pares no compartidos— rige la forma de la molécula, el *nombre* de la forma es determinado por el arreglo de los *átomos*, no por el arreglo de las regiones de densidad electrónica (tabla 2.7). Por ejemplo, la molécula de NH_3 tiene cuatro pares de electrones dispuestos en forma tetraédrica, pero como uno de ellos corresponde con un par no compartido la propia molécula se clasifica como piramidal trigonal. El ápice de la pirámide está ocupado por el par no compartido. De manera similar, el H_2O tiene un arreglo tetraédrico para sus pares electrónicos, pero, dado que dos de ellos corresponden con pares no compartidos, la molécula se clasifica como angular.

Con el fin de aplicar de manera sistemática el modelo RPECV, primero se escribe la estructura de Lewis para la molécula o ion y se identifica al átomo central. A continuación se cuenta el número de átomos y pares no compartidos de que dispone ese átomo, ya que cada átomo (enlazado de manera sencilla o múltiple con el átomo central) y cada par solitario cuentan como una región de alta densidad electrónica. A fin de lograr la energía más baja, estas regiones se posicionan lo más lejos posible, y así consultando la tabla 2.6 es posible identificar la forma básica que se adopta. Finalmente, se nota qué ubicaciones corresponden a átomos e identificamos de la tabla 2.7 la forma de la molécula. De esta manera, se predice (y se encuentra) que una

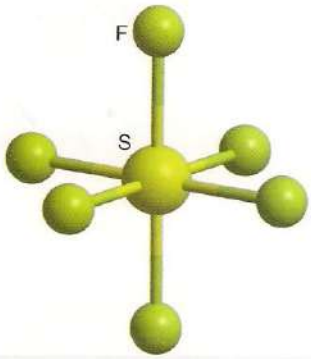
Tabla 2.6 Arreglo básico de regiones de densidad electrónica de acuerdo con el modelo RPECV

Número de regiones electrónicas	Arreglo
2	Lineal
3	Trigonal plano
4	Tetraédrico
5	Dipiramidal trigonal
6	Octaédrico

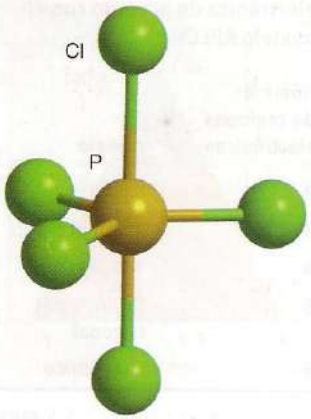
Tabla 2.7 Descripción de formas moleculares

Lineal		HCN, CO_2
Angular		H_2O, O_3, NO_2^-
Plana trigonal		BF_3, SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-}
Piramidal trigonal		NH_3, SO_3^{2-}
Tetraédrica		CH_4, SO_4^{2-}
Plana cuadrada		XeF_4
Piramidal cuadrada		$Sb(Ph)_5$
Dipiramidal trigonal		$PCl_5(g)$, SOF_4^*
Octaédrica		SF_6, PCl_6^-, $IO(OH)_5^*$

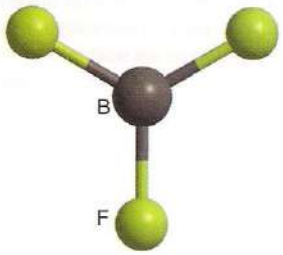
* Forma aproximada.



13 SF_6



14 PCl_5



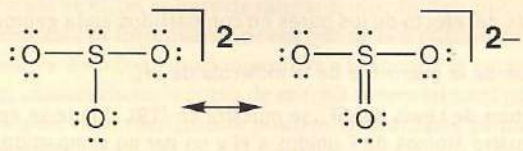
15 BF_3

molécula de SF_6, con seis enlaces sencillos alrededor del átomo de S central, será octaédrica (**13**) y se predice (y encuentra) también que una molécula de PCl_5, con cinco enlaces sencillos y, por consiguiente, cinco regiones de densidad electrónica alrededor del átomo central es dipiramidal trigonal (**14**).

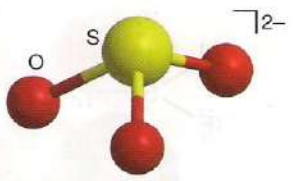
Ejemplo 2.6 Uso del modelo RPECV para predecir geometrías

Prediga la forma de (a) una molécula BF_3, y (b) un ion SO_3^{2-}.

Respuesta (a) La estructura de Lewis del BF_3 se muestra en (**5**). Existen tres átomos de F unidos al átomo de B central, pero no hay pares no compartidos. El arreglo básico de tres regiones de densidad electrónica es el plano trigonal. Como cada región lleva un átomo de F, la forma de la molécula es también trigonal plana (**15**). (b) En (**16**) se muestran dos estructuras de Lewis para SO_3^{2-}: estas dos son representativas de una diversidad de estructuras que contribuyen a la estructura de resonancia global. En cada caso hay tres átomos unidos al átomo de S central y un par no compartido, correspondiente a cuatro regiones de densidad electrónica. El arreglo básico de estas regiones es tetraédrico. Tres de las localizaciones corresponden a átomos, de modo que la forma del ion es piramidal trigonal (**17**). Nótese que la forma deducida en este caso es independiente de qué estructura de resonancia se considere.



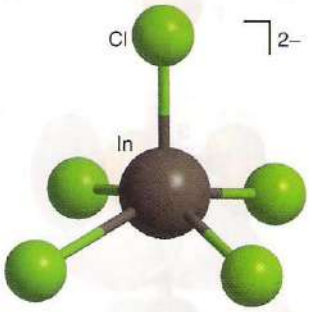
16 SO_3^{2-}



17 SO_3^{2-}

Autoevaluación 2.6 Realice una predicción de la geometría de (a) una molécula de H_2S y (b) una molécula de XeO_4.

El modelo RPECV ha tenido un gran éxito, pero en ocasiones enfrenta dificultades cuando hay más de una forma básica de energía similar. Por ejemplo, con cinco pares de electrones unidos al átomo central, un arreglo piramidal cuadrado de enlaces es sólo ligeramente más alto en energía que un arreglo dipiramidal trigonal y hay diversos ejemplos del primero (**18**). De manera similar, las formas básicas de siete regiones de densidad electrónica son menos fáciles de predecir que otras, en parte porque hay muchas conformaciones diferentes que corresponden a energías similares; sin embargo, en el bloque *p* la coordinación 7 está dominada por estructuras dipiramidales pentagonales. Por ejemplo, el IF_7 es dipiramidal pentagonal y el XeF_5^-, con cinco enlaces y dos pares no compartidos, es plano pentagonal. Los pares no compartidos son estereoquímicamente menos influyentes cuando pertenecen a elementos pesados del bloque *p*; a su vez, los iones SeF_6^{2-} y $TeCl_6^{2-}$, por ejemplo, son octaédricos a pesar de la presencia de un par no compartido en los átomos de Se y Te. Se dice que los pares no compartidos que no influyen en la geometría molecular son **estereoquímicamente inertes**.



18 $[InCl_5]^{2-}$

(b) Modificaciones de las formas básicas

Punto clave: Los pares no compartidos repelen a otros pares con mayor fuerza que a los pares de enlace.

Una vez identificada la forma básica de una molécula se hacen ajustes tomando en cuenta las diferencias en repulsión electrostática entre las regiones enlazadas y los pares no compartidos. Se supone que estas repulsiones caen en el orden:

par no compartido /par no compartido > par no compartido /región de enlace > región de enlace/región de enlace.

En conteos elementales, el mayor efecto de repulsión de un par no compartido se explica cuando se supone que el par no compartido está, en promedio, más cerca del núcleo que un par de enlace y, por lo tanto, repele con mayor fuerza otros pares de electrones; sin embargo, el verdadero origen de la diferencia no está claro. Un detalle adicional acerca de este orden de repulsión es que, dada la elección entre un sitio axial y uno ecuatorial para un par no compartido en un arreglo dipiramidal trigonal, el par no compartido ocupa el sitio ecuatorial. En el sitio ecuatorial el par no compartido es repelido por los dos pares de enlace a 90° (figura 2.3), mientras que en la posición axial el par no compartido es repelido por tres pares de enlace a 90°. En una forma básica octaédrica, un único par no compartido puede ocupar cualquier posición, pero un segundo par no compartido ocupará la posición directamente *trans* al primero, lo cual da como resultado una estructura plana cuadrada.

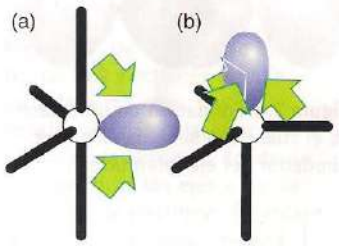
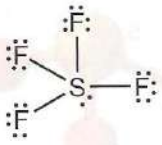


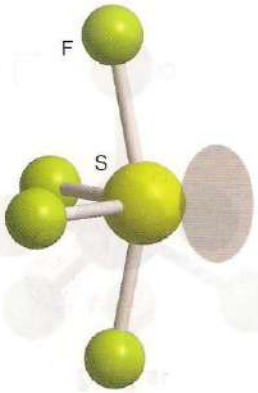
Figura 2.3 En el modelo RPECV, un par no compartido en (a) la posición ecuatorial de un arreglo dipiramidal trigonal experimenta una fuerte interacción con dos pares de enlace, pero en (b) una posición axial interactúa con fuerza con tres pares de enlace. Por lo general, el primer arreglo es más bajo en energía.

En una molécula con dos pares de enlace adyacentes y uno o más pares no compartidos, el ángulo de enlace se reduce en relación con el esperado cuando todos los pares son de enlace. En consecuencia, el ángulo HNH en NH_3 se reduce del ángulo tetraédrico (109.5°) de la forma básica subyacente a un valor más pequeño. Esta disminución es compatible con el ángulo HNH observado de 107°. De manera similar, el ángulo HOH en H_2O se reduce del valor tetraédrico a medida que dos pares no compartidos se apartan. Esta reducción está en consonancia con el ángulo de enlace HOH observado de 104.5°; sin embargo, una limitante del modelo de RPECV es que no puede utilizarse para predecir el ángulo de enlace real adoptado por la molécula.[5]

[5] También hay problemas con los hidruros y los fluoruros, lo cual es analizado por Gillespie. Véase *Lecturas adicionales*.



19 SF_4



20 SF_4

Ejemplo 2.7 Análisis del efecto de los pares no compartidos en la geometría molecular

Realice una predicción de la geometría de la molécula de SF_4.

Respuesta La estructura de Lewis del SF_4 se muestra en (**19**), donde se aprecia que el átomo de S central posee cuatro átomos de F unidos a él y un par no compartido; a su vez, la forma básica adoptada por esas cinco regiones es dipiramidal trigonal. La energía potencial se minimizará si el par no compartido ocupa un sitio ecuatorial para dar una forma molecular que recuerda la de un sube y baja, con los enlaces axiales constituyendo el tablón que se balancea del sube y baja y los enlaces ecuatoriales el "pivote" sobre el que se coloca el tablón. De esta manera, los enlaces S—F se inclinan y se alejan del par no compartido (**20**).

Autoevaluación 2.7 Realice una predicción de la forma de la molécula de XeF_2.

Teoría de enlace-valencia

La **teoría enlace-valencia**, **TEV** (en inglés, Valence-Bond theory) fue la primera teoría del enlace de la mecánica cuántica que se ideó y puede considerarse que es una forma de expresar conceptos de Lewis en términos de funciones de onda. La teoría de enlace-valencia toma en cuenta la interacción entre los átomos desde que se encuentran separados hasta el momento en que se disponen juntos para constituir una molécula. Las técnicas computacionales involucradas han sido superadas ampliamente por la teoría de orbitales moleculares, pero gran parte del lenguaje y algunos de los conceptos de la TEV permanecen vigentes.

2.4 La molécula de hidrógeno

Puntos clave: En la teoría de enlace-valencia la función de onda de un par de electrones se forma al superponer las funciones de onda para los fragmentos separados de la molécula; por otra parte, una curva de energía potencial molecular muestra la variación de la energía molecular en función de la separación internuclear.

Figura 2.4 Formación de un enlace σ, el cual tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear.

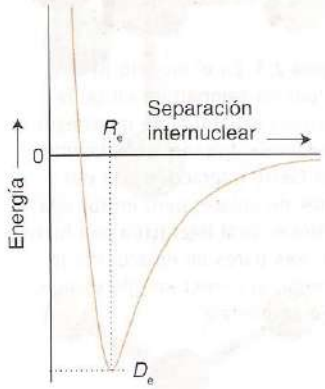


Figura 2.5 Curva de energía potencial molecular que muestra cómo varía la energía total de una molécula a medida que cambia la separación internuclear.

La función de onda de dos electrones para dos átomos de H muy separados es $\psi = \phi_A(1)\phi_B(2)$, donde ϕ_j representa al orbital Hls del átomo J. Cuando los átomos se encuentran cerca, no es posible saber si el electrón 1 o el 2 es el que está sobre A. Una descripción igualmente válida es, por lo tanto, $\psi = \phi_A(2)\phi_B(1)$, en la cual el electrón 2 está sobre A y el 1 sobre B. Cuando dos resultados tienen la misma probabilidad, la mecánica cuántica recomienda describir el verdadero estado del sistema como una superposición de las funciones de onda de cada posibilidad, de modo que la combinación lineal de las dos posibilidades ofrece una mejor descripción de la molécula que cualesquiera de las funciones de onda por separado.

$$\psi = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \qquad (2.3)$$

Ésta es la función de onda de EV (no normalizada) para un enlace H—H. La formación del enlace puede plantearse como debida a la alta probabilidad de que los dos electrones se encuentren entre los dos núcleos y que, por lo mismo, se enlacen (figura 2.4). De modo más formal, el patrón de onda representado por el término $\phi_A(1)\phi_B(2)$ interfiere de manera constructiva con el patrón de onda representado por la contribución $\phi_A(2)\phi_B(1)$, dando lugar a un incremento en la amplitud de la función de onda en la región internuclear. Por razones técnicas basadas en el principio de Pauli, sólo pueden ser descritos por una función de onda del tipo planteado en la ecuación 2.3 los electrones con espines apareados, de modo que solamente los electrones que se encuentren apareados pueden contribuir a un enlace en la teoría de EV. Por consiguiente, se dice que una función de onda de EV está formada por el **apareamiento de espines** de los electrones en los dos orbitales atómicos contribuyentes. La distribución de electrones descrita por la función de onda en la ecuación 2.3 se denomina **enlace** σ. Como se muestra en la figura 2.4, un enlace σ tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear y los electrones en él tienen un momento angular orbital de cero alrededor de ese eje.

La **curva de energía potencial molecular** para el H_2, una gráfica que muestra la variación de la energía de la molécula en función de la separación internuclear, se traza variando la separación internuclear R y evaluando la energía a cada momento (figura 2.5). La energía cae por debajo de la de los dos átomos de H separados a medida que los dos átomos se aproximan a la

distancia de enlace y cada electrón es libre de migrar a otro átomo; empero, la baja de energía resultante es contrarrestada por un aumento de energía de la repulsión culómbica entre los dos núcleos con carga positiva. Esta contribución positiva a la energía se vuelve grande conforme R se vuelve pequeña; en consecuencia, la curva de energía potencial total pasa a través de un mínimo y luego se eleva a un valor fuertemente positivo al alcanzarse pequeñas separaciones internucleares. La profundidad del mínimo de la curva se denota como D_e; así, cuanto más profundo sea el mínimo, con más fuerza se enlazarán los átomos. La inclinación de la cavidad muestra cuán rápidamente se eleva la energía de la molécula a medida que el enlace se amplía o comprime, por tanto, la inclinación de la curva, una indicación de la *dureza* del enlace, rige la frecuencia vibracional de la molécula (sección 6.4).

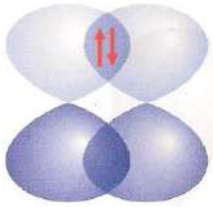


Figura 2.6 Formación de un enlace π.

2.5 Moléculas diatómicas homonucleares

Punto clave: Los electrones en orbitales atómicos de la misma simetría pero en átomos vecinos se aparean para formar enlaces σ y π.

Una descripción similar puede aplicarse a moléculas más complejas y comenzaremos por considerar a las **moléculas diatómicas homonucleares**, moléculas diatómicas en las cuales ambos átomos pertenecen al mismo elemento (el dinitrógeno, N_2, es un ejemplo). Para elaborar la descripción de EV del N_2 debemos tener en cuenta la configuración de los electrones de valencia de cada átomo, que por la sección 1.8 sabemos que es $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Se conviene en tomar al eje z como el eje internuclear, de modo que podemos considerar que cada átomo tiene un orbital $2p_z$ que apunta hacia el orbital $2p_z$ del otro átomo, con los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ perpendiculares al eje. Se forma entonces un enlace σ mediante el apareamiento de espines entre los dos electrones en los orbitales $2p_z$ opuestos. Su función de onda espacial aún está dada por la ecuación 2.3, pero ahora ϕ_A y ϕ_B representan los dos orbitales $2p_z$. Una manera sencilla de identificar a un enlace σ es considerar la rotación del mismo alrededor del eje internuclear: si la función de onda permanece sin cambio, el enlace se clasificará como σ.

Los orbitales $2p$ restantes no pueden mezclarse para generar enlaces σ ya que no tienen simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear. Por el contrario, los electrones en ellos se mezclan para formar dos **enlaces** π. Un enlace π surge del apareamiento de espines de los electrones de dos orbitales p que se aproximan de manera lateral (figura 2.6). El enlace se llama así porque, visto a lo largo del eje internuclear, se asemeja a un par de electrones en un orbital p. De manera más precisa, un electrón en un enlace π tiene una unidad de momento angular orbital alrededor del eje internuclear. Una forma simple de identificar a un enlace π consiste en rotar 180° al enlace alrededor del eje internuclear. Si los signos (indicados con el sombreado) de los lóbulos del orbital se intercambian, el enlace se clasificará como π.

Hay dos enlaces π en el N_2: uno formado por el apareamiento de espines de dos orbitales $2p_x$ vecinos y el otro mediante el apareamiento de espines de dos orbitales $2p_y$ vecinos. El patrón de enlace global en el N_2 es, por consiguiente, un enlace σ más dos enlaces π (figura 2.7), lo cual es compatible con la estructura de Lewis :N≡N:. El análisis de la densidad electrónica total en un triple enlace muestra que tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear, con los cuatro electrones en los dos enlaces π formando un anillo de densidad electrónica alrededor del enlace σ central.

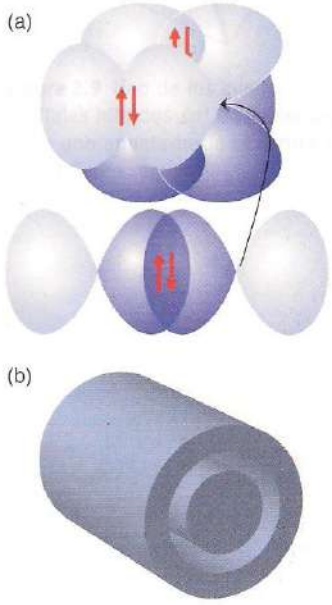


Figura 2.7 Descripción de EV del N_2. (a) Dos electrones forman un enlace σ y otros dos pares constituyen dos enlaces π. (b) En moléculas lineales, donde no se especifican los ejes x y y, la densidad de electrones de enlaces π es cilíndricamente simétrica alrededor del eje internuclear.

2.6 Moléculas poliatómicas

Puntos clave: Cada enlace σ en una molécula poliatómica está formado por el apareamiento electrónico de espines sobre cualesquier par de orbitales vecinos con simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear apropiado; los enlaces π se forman al aparear electrones que ocupan orbitales atómicos vecinos de la simetría apropiada.

Para introducir moléculas poliatómicas consideraremos la descripción de EV del H_2O. La configuración de los electrones de valencia de un átomo de hidrógeno es $1s^1$ y la de un átomo de O es $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Los dos electrones no apareados en los orbitales O2p pueden, cada uno de ellos, aparearse con un electrón en un orbital H1s, y cada combinación da como resultado la formación de un enlace (cada enlace posee simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear O—H). Como los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ caen a 90° uno del otro, los dos enlaces también caen a 90° uno del otro (figura 2.8); en consecuencia, podemos predecir que el H_2O debe ser una molécula angular, lo cual resulta correcto. Sin embargo, la teoría predice un ángulo de enlace de 90°, mientras que

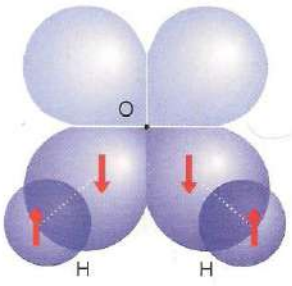


Figura 2.8 Descripción de EV del H_2O. Hay dos enlaces formados mediante electrones apareados en los orbitales O2p y en los H1s. Este modelo predice un ángulo de enlace de 90°.

el ángulo de enlace real es de 104.5°. De manera similar, para predecir la estructura de una molécula de amoniaco, NH_3, comenzaremos por hacer notar que la configuración electrónica de capa de valencia de un átomo de N dada previamente sugiere que tres átomos de H pueden formar enlaces mediante un apareamiento de espines con los electrones en los tres orbitales $2p$ semillenos. Estos últimos son perpendiculares entre sí, de modo que se predice una molécula trigonal piramidal con un ángulo de enlace de 90°. Una molécula de NH_3 es, en realidad, trigonal piramidal, pero el ángulo de enlace experimental es de 107°.

Otra deficiencia de la teoría de EV presentada es su incapacidad para explicar la tetravalencia del carbono, su capacidad para formar cuatro enlaces. La configuración de estado basal del C es $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, lo cual sugiere que un átomo de C debe ser capaz de formar sólo dos enlaces, no cuatro. Está claro que algo falta en el enfoque de EV.

Estas dos deficiencias —la incapacidad para explicar ángulos de enlaces y la valencia de carbono— se solventarán si se plantean dos nuevos rasgos: la *promoción* y la *hibridación*.

(a) Promoción

Punto clave: La promoción electrónica podrá ocurrir si con ello se logran enlaces más fuertes y una energía global más baja.

La **promoción** es la excitación de un electrón a un orbital de energía más alta en el curso de la formación de enlaces. La promoción electrónica requiere de una inversión de energía, y dicha inversión valdrá la pena sólo si la energía recuperada por la formación de enlaces o por el número de enlaces que puedan constituirse es superior. La promoción no es un proceso "real" en el cual un átomo se excita de alguna manera y luego forma enlaces, sino una contribución al cambio de energía global que ocurre cuando se forman enlaces. Por ejemplo, puede pensarse que en el carbono la promoción de un electrón $2s$ a un orbital $2p$ lleva a la configuración $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, con cuatro electrones no apareados en orbitales separados. Estos electrones pueden aparearse con cuatro electrones en orbitales proporcionados por otros cuatro átomos, por ejemplo cuatro orbitales H$1s$ si la molécula es CH_4 y, en consecuencia, se formarán cuatro enlaces σ. Aun cuando se requirió energía para promover al electrón, ésta está más que compensada por la capacidad del átomo para formar cuatro enlaces en lugar de los dos en el átomo no promovido. La promoción y la formación de cuatro enlaces son un rasgo característico del carbono y de sus congéneres en el grupo 14 (capítulo 13) debido a que la energía de promoción es muy pequeña: el electrón promovido deja un orbital ns doblemente ocupado e ingresa a un orbital np vacante, con lo cual disminuye de manera significativa la repulsión electrón-electrón que experimenta en el estado basal.

(b) Hibridación

Puntos clave: Los orbitales híbridos se forman cuando interfieren orbitales atómicos en el mismo átomo; a cada geometría molecular local le corresponden esquemas de hibridación específicos.

La descripción del enlace en moléculas AB_4 del grupo 14 aún está incompleta porque parece implicar la presencia de tres enlaces σ de un tipo (constituido por orbitales ϕ_B y ϕ_{A2p}) y un cuarto enlace σ de un carácter marcadamente distinto (formado de ϕ_B y ϕ_{A2s}), mientras que toda la evidencia (longitudes de enlaces, energías, forma) apuntan a la equivalencia de los cuatro enlaces A—B, como en el CH_4.

El problema se resolverá si se considera que la distribución de densidad electrónica en el átomo promovido equivale a la densidad electrónica en la cual cada electrón ocupa un **orbital híbrido** formado por interferencia, o "mezcla", entre los orbitales A$2s$ y A$2p$. El origen de la hibridación podrá apreciarse si se considera a los cuatro orbitales atómicos, que son ondas centradas en un núcleo, como si fueran rizos que se dispersan en diferentes regiones, y dan lugar a cuatro nuevas formas.

Las combinaciones lineales específicas que dan origen a cuatro orbitales híbridos equivalentes son

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \quad h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$
$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \quad h_4 = s + p_x - p_y - p_z \tag{2.4}$$

Como resultado de la interferencia entre los orbitales componentes, cada orbital híbrido consiste en un gran lóbulo que apunta en dirección del vértice de un tetraedro regular y un lóbulo más

pequeño que apunta en la dirección opuesta (figura 2.9). El ángulo entre los ejes de los orbitales híbridos es el ángulo tetraédrico, 109.47°. Como cada híbrido se construye a partir de un orbital *s* y de los tres orbitales *p* a éste se le da el nombre de **orbital híbrido** sp^3.

Ahora resulta fácil apreciar que la descripción de EV de una molécula de CH_4 es compatible con una forma tetraédrica con cuatro enlaces C—H equivalentes. Cada orbital híbrido del átomo de carbono promovido contiene un solo electrón no apareado; un electrón en ϕ_{H1s} puede parearse con cada uno y dar origen a un enlace σ que apunta en una dirección tetraédrica. Como cada orbital híbrido sp^3 tiene la misma composición, los cuatro enlaces son idénticos, excepto por su orientación en el espacio.

Otro rasgo de la hibridación es que un orbital híbrido tiene un carácter direccional pronunciado, en el sentido de que incrementa la amplitud en la región internuclear. Este carácter direccional surge de la interferencia constructiva entre el orbital *s* y los lóbulos positivos de los orbitales *p*. Como resultado de la amplitud ampliada en la región internuclear, la energía de enlace es mayor que para un orbital *s* o uno *p* solo. Esta energía de enlace incrementada es otro factor que ayuda a compensar la energía de promoción.

Los orbitales híbridos de diferentes composiciones se usan para hacer corresponder distintas geometrías moleculares y proporcionar una base para su descripción mediante EV. Por ejemplo, la hibridación sp^2 se emplea con el fin de reproducir la distribución electrónica necesaria para las especies planas trigonales, como en el B en la molécula de BF_3 y para el N en el NO_3^-, y la hibridación *sp* reproduce una distribución lineal. La tabla 2.8 muestra los híbridos necesarios para hacer corresponder las geometrías de una variedad de distribuciones electrónicas.

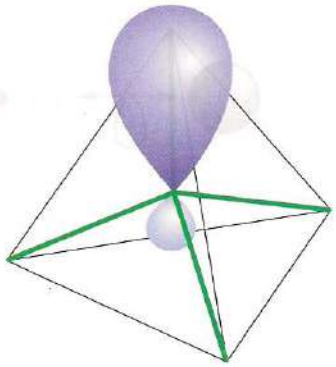


Figura 2.9 Uno de los cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes. Cada uno apunta hacia el vértice de un tetraedro regular.

(c) Isolobalidad

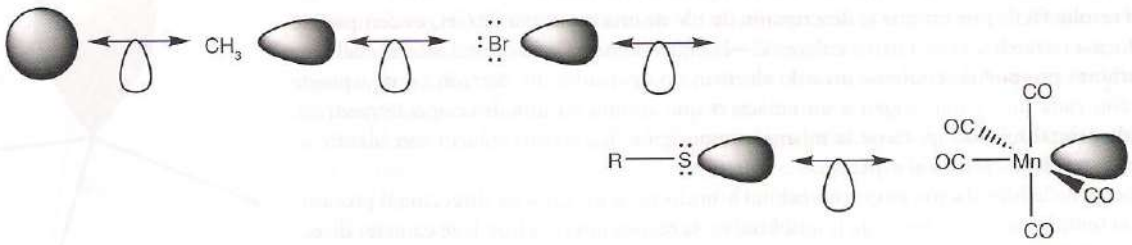
Puntos clave: Los fragmentos de moléculas estructuralmente análogos se describen como isolobales; los grupos de fragmentos moleculares isolobales se usan para sugerir patrones de enlace.

El concepto de hibridación puede utilizarse para identificar analogías entre las estructuras de moléculas aparentemente no relacionadas. En consecuencia, se puede considerar que $N(CH_3)_3$ se deriva de NH_3 a partir de la sustitución de un fragmento CH_3 por cada átomo de H. En la terminología actual, se dice que los fragmentos estructuralmente análogos son **isolobales** y la relación se expresa con el símbolo $\overset{\frown}{\bigcirc}$. El origen del nombre proviene de la forma parecida a un lóbulo de un orbital híbrido que posee un fragmento molecular. Dos fragmentos serán isolobales si sus orbitales de mayor energía tienen la misma simetría (por ejemplo la simetría σ de H1*s* y un orbital híbrido Csp^3), energías similares y la misma ocupación electrónica (uno en cada caso en H1*s* y Csp^3). Como se verá claramente, el concepto de isolobalidad es un recurso valioso para racionalizar observaciones.

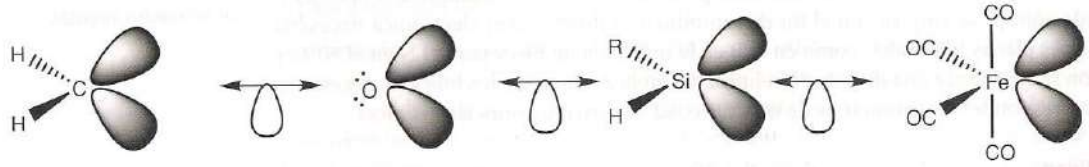
Tabla 2.8 Algunos esquemas de hibridación

Número de coordinación	Arreglo	Composición
2	Lineal	*sp*, *pd*, *sd*
	Angular	*sd*
3	Plano trigonal	sp^2, p^2d
	Plano no simétrico	*spd*
	Piramidal trigonal	pd^2
4	Tetraédrico	sp^3, sd^3
	Tetraédrico irregular	spd^2, p^3d, pd^3
	Plano cuadrado	p^2d^2, sp^2d
5	Dipiramidal trigonal	sp^3d, spd^3
	Piramidal tetragonal	sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2
	Plano pentagonal	p^2d^3
6	Octaédrico	sp^3d^2
	Prismático trigonal	spd^4, pd^5
	Antiprismático trigonal	p^3d^3

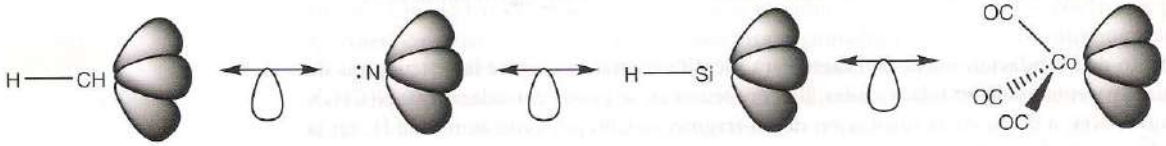
Para muchas de las aplicaciones de isolobalidad, puede adoptarse un punto de vista de EV sencillo, el cual permite identificar familias de fragmentos isolobales, como:

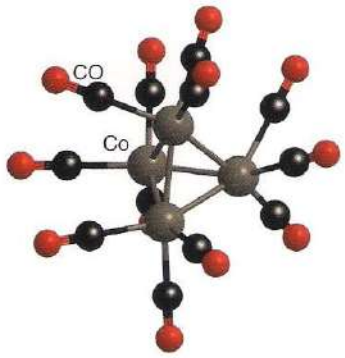


donde, en este caso, hay un solo electrón en cada lóbulo híbrido. El reconocimiento de esta familia permite anticipar, por analogía con H—H, que pueden formarse moléculas como H_3C—Br y $(OC)_5Mn$—CH_3. También es posible identificar fragmentos isolobales con dos orbitales individualmente ocupados:

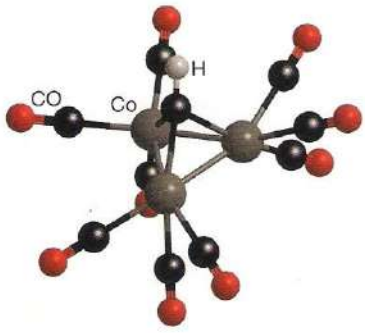


También pueden identificarse algunos fragmentos isolobales con tres orbitales:





21 $Co_4(CO)_{12}$



22 $Co_3(CO)_9CH$

La existencia de esas familias sugiere que se podría esperar encontrar moléculas como *ciclo*-C_4H_8, $O(CH_3)_2$ y $N(CH_3)_3$, que pueden construirse a partir de estos fragmentos y otros similares: dichas especies de hecho se conocen. Los complejos $Co_4(CO)_{12}$ (**21**) y $Co_3(CO)_9CH$ (**22**) son dos ejemplos más; sin embargo, las analogías isolobales deben usarse con cautela ya que también nos podrían inducir a postular la existencia de $(OC)_5Mn$—O—$Mn(CO)_5$ y $(OC)_4Fe{=}Fe(CO)_4$, ambos desconocidos hasta la fecha. Las analogías isolobales proporcionan correlaciones y sugerencias útiles para la síntesis de nuevas moléculas, pero no sustituyen hechos experimentales. En la sección 21.3c se examina la aplicación de analogías isolobales a clusters metálicos.

Teoría de orbitales moleculares

Ahora, de una manera natural, generalizaremos la descripción de un orbital *atómico* para los átomos a la descripción de un **orbital molecular** (OM) para las moléculas, en donde los electrones se diseminan sobre *todos* los átomos de la molécula y se encargan de enlazarlos. De acuerdo con los objetivos de este capítulo, continuaremos estudiando los conceptos cualitativamente y explicando cómo analizan los químicos inorgánicos las estructuras electrónicas de las moléculas mediante la teoría de OM. En la actualidad casi todos los análisis y cálculos cuantitativos sobre moléculas inorgánicas se llevan a cabo dentro del marco de la teoría de OM.

2.7 Introducción a la teoría

Primero consideraremos las moléculas diatómicas homonucleares y los iones diatómicos formados por dos átomos del mismo elemento. Los conceptos revisados para estas especies se extenderán fácilmente a moléculas diatómicas heteronucleares formadas por dos átomos o iones de diferentes elementos. Éstos a su vez también se extenderán con facilidad a las moléculas

poliatómicas y sólidos poliatómicos compuestos por grandes números de átomos e iones. En algunas partes de esta sección se incluirá a los fragmentos moleculares, tales como el grupo diatómico SF en la molécula de SF_6 o el grupo diatómico OO en H_2O_2, que de manera similar funcionan como parejas de átomos que forman parte de moléculas más grandes.

(a) Aproximaciones de la teoría

Puntos clave: Los orbitales moleculares se construyen como combinaciones lineales de orbitales atómicos; hay una alta probabilidad de encontrar electrones en orbitales atómicos que tienen coeficientes grandes en la combinación lineal y cada orbital molecular puede ser ocupado hasta por dos electrones.

Como en la descripción de las estructuras electrónicas de los átomos, delinearemos ahora la **aproximación orbital**, en la cual se supone que la función de onda, Ψ, de los N electrones en la molécula puede escribirse como producto de las funciones de onda de un electrón: $\Psi = \psi(1)\,\psi(2)\cdots\psi(N)$. La interpretación de esta fórmula es que el electrón 1 se describe con la función de onda $\psi(1)$, el electrón 2 con la función de onda $\psi(2)$, y así sucesivamente. Estas funciones de onda de un electrón constituyen los **orbitales moleculares** de la teoría. Al igual que con los átomos, el cuadrado de una función de onda de un electrón proporciona la distribución de probabilidades para ese electrón en la molécula: es probable que un electrón en un orbital molecular se encuentre donde el orbital tiene gran amplitud y no se hallará en absoluto en ninguno de sus nodos.

La siguiente aproximación está fundamentadada por la observación de que, cuando un electrón se encuentra cerca del núcleo de un átomo, su función de onda se asemeja mucho a un orbital atómico de ese átomo. Por ejemplo, cuando un electrón está cerca del núcleo de un átomo de H en una molécula, su función de onda es similar a un orbital 1*s* de ese átomo. Por consiguiente, se puede proponer que será posible construir una razonable primera aproximación del orbital molecular si se interpenetran orbitales atómicos aportados por cada átomo. Este modelado de un orbital molecular en términos de orbitales atómicos contribuyentes se denomina aproximación por **combinación lineal de orbitales atómicos** (CLOA). Una *combinación lineal* es una suma con varios coeficientes ponderados. En términos sencillos, se combinan los orbitales atómicos de los átomos contribuyentes para generar orbitales moleculares que se extiendan sobre la molécula completa.

En la forma más elemental de la teoría de OM, sólo los orbitales atómicos de capa de valencia se utilizan para formar orbitales moleculares. En consecuencia, los orbitales moleculares del H_2 se construyen al hacer uso de los dos orbitales 1*s* del hidrógeno, uno de cada átomo:

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \tag{2.5}$$

En este caso el **conjunto base**, los orbitales atómicos ϕ a partir de los cuales se construye el orbital molecular, consta de dos orbitales H1*s*, uno del átomo de A y el otro del átomo de B. Los coeficientes c de la combinación lineal muestran el grado en el que cada orbital atómico contribuye al orbital molecular: cuanto más grande es el valor de c^2, mayor es la contribución de ese orbital al orbital molecular.

Como el H_2 es una molécula diatómica homonuclear, es igualmente probable que sus electrones se encuentren cerca de cada núcleo, de modo que la combinación lineal que da la energía más baja tendrá contribuciones iguales de cada orbital 1*s* ($c_A^2 = c_B^2$). Específicamente, los coeficientes del orbital molecular no normalizado son $c_A = c_B = 1$, y

$$\psi_+ = \phi_A + \phi_B \tag{2.6}$$

La combinación que corresponde a la siguiente energía también tiene contribuciones iguales de cada orbital 1*s* ($c_A^2 = c_B^2$), aunque los coeficientes tienen signos opuestos ($c_A = +1$, $c_B = -1$)

$$\psi_- = \phi_A - \phi_B \tag{2.7}$$

Los signos relativos de los coeficientes en las CLOA desempeñan un papel muy importante para determinar las energías de los orbitales. Como se verá, los signos relativos determinan si los orbitales atómicos interfieren de manera constructiva o destructiva en diferentes regiones de la molécula y, por lo tanto, llevan a una acumulación o a una reducción de la densidad electrónica en esas regiones.

Hay dos puntos preliminares más que deben hacerse notar. En este análisis se ha visto que dos orbitales moleculares pueden construirse a partir de *dos* orbitales atómicos. A su debido

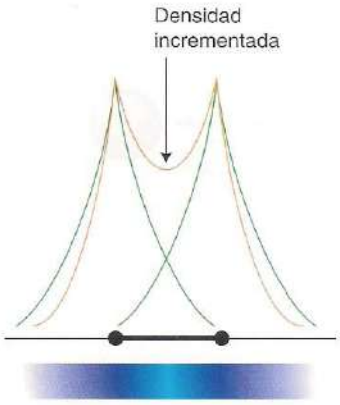


Figura 2.10 El incremento de la densidad electrónica en la región internuclear surge como consecuencia de la interferencia constructiva entre los orbitales atómicos de los átomos vecinos.

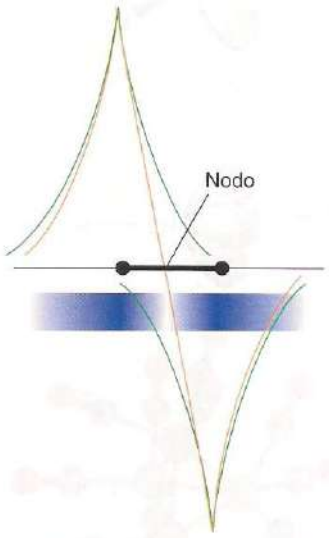


Figura 2.11 La interferencia destructiva surge si los orbitales interpenetrados tienen signos opuestos. Esta interferencia genera una superficie nodal en un orbital molecular antienlazante.

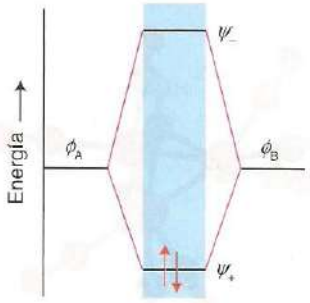


Figura 2.12 Diagrama del nivel de energía de los orbitales moleculares del H_2 y moléculas análogas.

tiempo, se verá la importancia del punto general de que se pueden construir N orbitales moleculares a partir de un conjunto base de N orbitales atómicos. Por ejemplo, si se utilizan los cuatro orbitales de valencia de cada átomo de O en el O_2, del total de los ocho orbitales atómicos se podrán construir ocho orbitales moleculares; además, como en los átomos, el principio de exclusión de Pauli establece que cada orbital molecular puede ser ocupado hasta por dos electrones: si hay dos electrones presentes, sus espines deberán estar apareados. Por consiguiente, en una molécula diatómica construida por dos átomos del periodo 2 y en la cual hay ocho orbitales moleculares disponibles para la ocupación, pueden acomodarse hasta 16 electrones antes de que todos los orbitales moleculares se llenen. Las mismas reglas que se usan para llenar orbitales atómicos con electrones (el principio de construcción progresiva, sección 1.8) se aplican para el llenado de los orbitales moleculares con electrones.

El patrón general de las energías de los orbitales moleculares formados a partir de N orbitales atómicos consiste en un único orbital molecular que queda por debajo del nivel energético de todos los orbitales, otro que queda con una energía mayor a la de los demás, y los restantes orbitales que se distribuyen entre estos dos extremos.

(b) Orbitales de enlace y de antienlace

Puntos clave: Un orbital de enlace surge de la interferencia constructiva de los orbitales atómicos vecinos; un orbital de antienlace surge de su interferencia destructiva, como se indica con el nodo entre los átomos.

El orbital ψ_+ es un ejemplo de un **orbital de enlace**. Se le llama así debido a que, si este orbital es ocupado por electrones, la energía de la molécula disminuirá en relación con la de los átomos separados. En análisis elementales del enlace químico, el carácter de enlace de ψ_+ se atribuye a la interferencia constructiva entre los dos orbitales atómicos y a la amplitud incrementada que esto origina entre los dos núcleos (figura 2.10). Un electrón que ocupe ψ_+ tiene mayor probabilidad de encontrarse en la región internuclear y puede experimentar una fuerte interacción con ambos núcleos. Por lo tanto, el traslapo[1] orbital, la difusión de un orbital en la región ocupada por otro, que proporciona a los electrones mayor probabilidad de encontrarse en la región internuclear, se toma como el origen de la energía de los enlaces.

El orbital ψ_- es un ejemplo de un **orbital de antienlace**. Se denomina así porque si se encuentra ocupado, la energía de la molécula será más alta que para los dos átomos separados. La mayor energía de un electrón en este orbital proviene de la interferencia destructiva entre dos orbitales atómicos, que cancela sus amplitudes y da origen a un plano nodal entre los dos núcleos (figura 2.11). Los electrones que ocupan ψ_- sufren una prolongada exclusión de la región internuclear y se ven forzados a ocupar zonas menos favorables desde el punto de vista energético. Por lo general, es cierto que la energía de un orbital molecular en una molécula poliatómica es más alta en la medida en la que posee más nodos internucleares. El aumento de energía refleja una exclusión cada vez mayor de los electrones de las regiones ubicadas entre los núcleos. Nótese que un orbital de antienlace es ligeramente más antienlazante de lo que su contraparte, el orbital de enlace, enlaza: la asimetría surge en parte de los detalles de la distribución electrónica y en parte de que la repulsión internuclear empuja hacia arriba al diagrama completo.

Las energías de los dos orbitales moleculares en H_2 se describen en la figura 2.12, que constituye un ejemplo de un **diagrama de nivel de energía de orbitales moleculares**, un diagrama que describe las energías relativas de los orbitales moleculares. Los dos electrones ocupan el orbital molecular de menor energía. Un indicador de la magnitud de la separación de energía entre los dos orbitales moleculares es la observación de una absorción espectroscópica en el H_2 a 11.4 eV (a 109 nm en el ultravioleta), que puede asignarse a la transición de un electrón del orbital de enlace al de antienlace. La energía de disociación del H_2 es 4.5 eV (434 kJ mol^{-1}), que da una idea de la ubicación del orbital de enlace en relación con los átomos separados.

El principio de exclusión de Pauli limita a dos el número de electrones que pueden ocupar cualquier orbital molecular y requiere que esos dos electrones estén apareados ($\uparrow\downarrow$). El principio de exclusión es el origen de la importancia del par de electrones en la formación de enlaces tanto en la teoría de OM como en la teoría de EV: en el contexto de la teoría de OM, dos es el número máximo de electrones que pueden ocupar un orbital que contribuye a la estabilidad de

[1] *N. del R. T.*: La palabra traslapo (del verbo transitivo traslapar) es el correcto según la edición más reciente del diccionario de la Real Academia Española y será el que manejemos en este libro. Sinónimo de la anterior es solapamiento, que manejan frecuentemente autores españoles. El término traslape no existe en castellano.

la molécula. Así, la molécula de H_2 tiene menos energía que los átomos separados debido a que dos electrones pueden ocupar el orbital ψ_+ y ambos contribuyen a la reducción de su energía (como se muestra en la figura 2.12). Puede esperarse un enlace más débil si un solo electrón está presente en un orbital enlazante, como en el H_2^+, un conocido ion transitorio de fase de gaseosa, el cual posee una energía de disociación de 2.6 eV (250.8 kJ mol^{-1}). Tres electrones (como en H_2^-) son también menos efectivos que dos porque el tercer electrón debe ocupar el orbital de antienlace ψ_- y, por consiguiente, desestabiliza la molécula. Con cuatro electrones, el efecto antienlazante de dos electrones en ψ_- supera el efecto enlazante de dos electrones en ψ_+; de esta manera, no existe un enlace neto. De ello se infiere que una molécula de cuatro electrones con sólo orbitales 1*s* disponibles para formación de enlaces, como He_2, que no sea estable en relación a la disociación en sus átomos.

Hasta este momento se han analizado interacciones de orbitales atómicos que dan lugar a orbitales moleculares más bajos en energía (de enlace) y más altos en energía (de antienlace) que los de átomos separados; además, es posible generar un orbital molecular que tenga la misma energía que los orbitales atómicos iniciales. En este caso, la ocupación de dicho orbital no estabiliza ni desestabiliza a la molécula y, por consiguiente, se le describe como un **orbital de no enlace**, que suele ser un orbital molecular consistente en un solo orbital en un átomo, tal vez porque no hay un orbital atómico con la simetría adecuada en un átomo vecino con el cual pueda traslaparse.

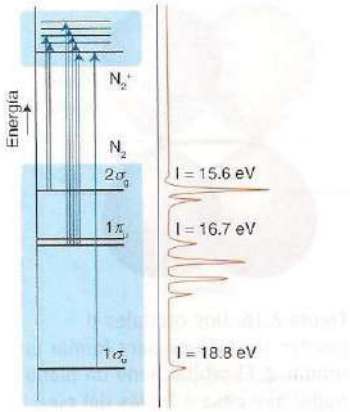


Figura 2.13 Espectro fotoelectrónico de UV del N_2. La fina estructura del espectro surge de la excitación de vibraciones en el catión formado por la fotoeyección de un electrón.

2.8 Moléculas diatómicas homonucleares

Aunque las estructuras de las moléculas diatómicas pueden calcularse si se utilizan programas de cómputo comerciales, la validez de esos cálculos debe, hasta cierto punto, confirmarse con datos experimentales; además, a menudo podrá lograrse la elucidación de la estructura molecular si se delinea información experimental. Una de las imágenes más directas de la estructura electrónica se obtiene mediante la espectroscopia ultravioleta fotoelectrónica (sección 6.8), en la cual los electrones son obligados a abandonar los orbitales que ocupan en las moléculas determinando así sus energías. Como los máximos del espectro fotoelectrónico corresponden a las diversas energías cinéticas de los fotoelectrones que abandonan diferentes orbitales moleculares, el espectro proporciona una imagen representativa de los niveles de energía de los orbitales moleculares de una molécula (fig. 2.13).

(a) Los orbitales

Puntos clave: Los orbitales moleculares se clasifican como σ, π o δ de acuerdo con su simetría rotacional alrededor del eje internuclear, y (en especies centrosimétricas) como g o u de acuerdo con su simetría respecto a la inversión.

Nuestra tarea es ver de qué manera la teoría de orbitales moleculares puede explicar los rasgos revelados por la espectroscopia fotoelectrónica y otras técnicas, principalmente la espectroscopia de absorción, que se utilizan para estudiar moléculas diatómicas. Nos interesan sobre todo los orbitales de valencia, más que los orbitales del kernel. Como ocurre con el H_2, el punto de inicio en el análisis teórico es el **conjunto mínimo base**, el conjunto más pequeño de orbitales atómicos a partir del cual pueden construirse los orbitales moleculares útiles. En las moléculas diatómicas del periodo 2, el conjunto mínimo base consiste en el único orbital *s* y los tres orbitales *p* de valencia en cada átomo, por lo cual se tienen ocho orbitales atómicos en conjunto. Ahora se verá cómo se usa este conjunto mínimo base de ocho orbitales atómicos de capa de valencia (cuatro de cada átomo: uno *s* y tres *p*) para construir ocho orbitales moleculares. Luego se utilizará el principio de Pauli para predecir las configuraciones electrónicas del estado basal de las moléculas.

Las energías de los orbitales atómicos que forman el conjunto base se muestran a cada lado del diagrama de orbitales moleculares de la figura 2.14. Se forman **orbitales** σ al permitir el traslapo entre orbitales atómicos que tienen simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear, el cual (como ya se dijo) se designa de manera convencional como *z*. La notación σ significa que el orbital posee simetría cilíndrica; los orbitales atómicos que pueden formar orbitales σ incluyen a los orbitales 2*s* y $2p_z$ en los dos átomos (figura 2.15). De esos cuatro orbitales (los orbitales 2*s* y $2p_z$ en el átomo A y los correspondientes orbitales en el átomo B) con simetría cilíndrica se pueden construir cuatro orbitales σ, dos de los cuales surgen predominantemente de la interacción entre los orbitales 2*s*, y dos de la interacción de los orbitales $2p_z$. Estos orbitales

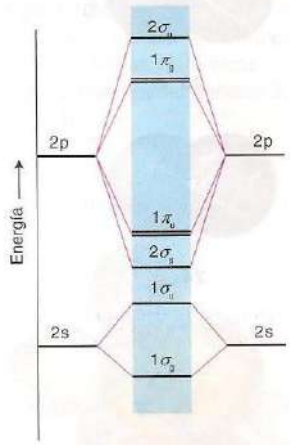


Figura 2.14 Diagrama del nivel de energía de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas homonucleares constituidas por elementos que se ubican a la derecha del periodo 2. Este diagrama debe utilizarse para el O_2 y el F_2.

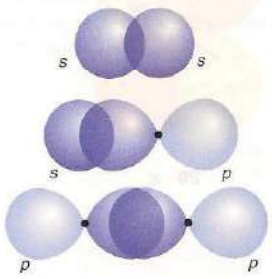


Figura 2.15 Un orbital σ puede formarse de varias maneras, incluidos el traslapo *s,s*, el traslapo *s,p* y el traslapo *p,p*, con los orbitales *p* dirigidos a lo largo del eje internuclear.

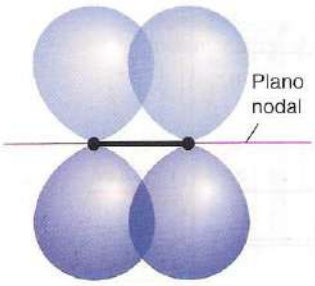
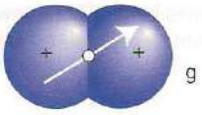
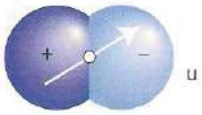


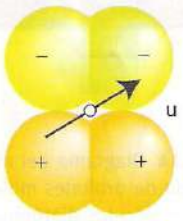
Figura 2.16 Dos orbitales *p* pueden traslaparse para formar un orbital π. El orbital tiene un plano nodal que pasa a través del eje internuclear, mostrado aquí desde un costado.



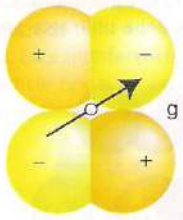
23 σ_g



24 σ_u



25 π_u



26 π_g

moleculares se designan como $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$ y $2\sigma_u$, respectivamente. Sus energías se asemejan a las mostradas en la figura 2.14, si bien es difícil predecir las ubicaciones precisas de los dos orbitales centrales.

Los dos orbitales $2p$ restantes en cada átomo, los cuales poseen un plano nodal que contiene al eje z, se traslapan para dar **orbitales** π (figura 2.16). Los orbitales π de enlace y de antienlace pueden formarse a partir del mutuo traslapo entre los dos orbitales $2p_x$ y también del mutuo traslapo entre los dos orbitales $2p_y$. Este patrón de traslapo da origen a los dos pares de niveles de energía doblemente degenerada (dos niveles de energía de la misma energía) mostrados en la figura 2.14 y denominados $1\pi_u$ y $1\pi_g$.

Para moléculas diatómicas homonucleares, en ocasiones es conveniente (en particular para análisis espectroscópicos) hacer énfasis en la simetría de los orbitales moleculares con respecto a su comportamiento a la inversión a través del centro de la molécula. La operación de **inversión** consiste en comenzar en un punto arbitrario de la molécula, viajar en línea recta al centro de ésta y continuar una distancia igual hacia el otro lado del centro. El orbital se designará como g (por *gerade*, par) si es idéntico luego de haber efectuado la inversión, o u (por *ungerade*, impar) si cambia de signo; en consecuencia, un orbital σ de enlace es g (**23**) y un orbital σ de antienlace es u (**24**). Por otro lado, un orbital π de enlace es u (**25**) y un orbital π de enlace es g (**26**). Nótese que los orbitales σ_g se numeran por separado de los orbitales σ_u y lo mismo se hace con los orbitales π.

El procedimiento puede resumirse de la siguiente manera:

1. De un conjunto base de N orbitales atómicos se construyen N orbitales moleculares. En el periodo 2, $N = 8$.
2. Los ocho orbitales pueden clasificarse por simetría en dos conjuntos: hay cuatro orbitales σ y cuatro orbitales π.
3. Los cuatro orbitales π forman un par doblemente degenerado de orbitales de enlace y un par doblemente degenerado de orbitales de antienlace.
4. Los cuatro orbitales σ comprenden un intervalo amplio de energías, uno de ellos es fuertemente enlazante y el otro fuertemente antienlazante. Los dos orbitales σ restantes se posicionan entre esos dos extremos.
5. Para establecer la ubicación real de los niveles de energía es necesario utilizar espectroscopia de absorción electrónica, espectroscopia fotoelectrónica o cálculos computacionales refinados.

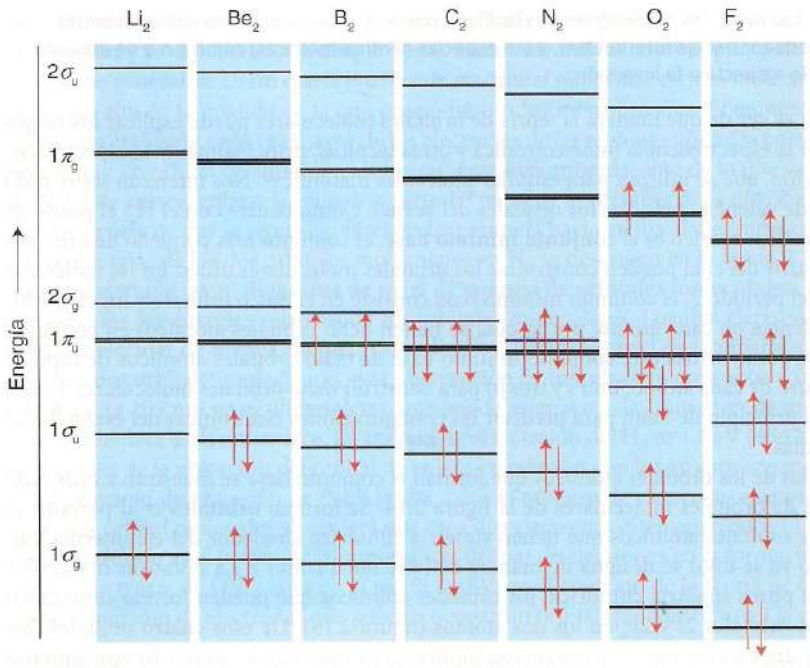


Figura 2.17 Variación de las energías orbitales para las moléculas diatómicas homonucleares del periodo 2 del Li_2 al F_2.

La espectroscopia fotoelectrónica y los cálculos refinados (la solución numérica de la ecuación de Schrödinger para las moléculas) permiten construir los diagramas de energía orbital mostrados en la figura 2.17. Como vemos allí, del Li_2 al N_2 el arreglo de orbitales es el mostrado en la figura 2.18, mientras que para el O_2 y el F_2 el orden de los orbitales σ y π se revierte y el arreglo es el que aparece en la figura 2.14. La inversión del orden puede adscribirse a la separación creciente de los orbitales $2s$ y $2p$, que ocurre al ir hacia la derecha a través del periodo 2. Un principio general de la mecánica cuántica es que la mezcla de funciones de onda será más fuerte si sus energías son similares; por lo tanto, como la separación de energía s y p aumenta, los orbitales moleculares se vuelven más puramente como s y p. Cuando la separación de energía s,p es pequeña, cada orbital molecular es una mezcla más extensa de carácter s y p en cada átomo.

Cuando se consideran especies que contienen dos átomos del bloque d vecinos, como en Hg_2^{2+} y $[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$, se debería permitir también la formación de enlaces a partir de los orbitales d. Un orbital d_{z^2} posee simetría cilíndrica con respecto al eje (z) internuclear y, por consiguiente, puede contribuir a la formación de los orbitales σ con los orbitales s y p_z. Los orbitales d_{yz} y d_{zx} se asemejan a los orbitales p cuando se ven a lo largo del eje internuclear y, en consecuencia, pueden contribuir a los orbitales π formados a partir de los orbitales p_x y p_y. El nuevo rasgo es el papel que juegan los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}, que no tienen contraparte en los orbitales discutidos hasta ahora. Estos dos orbitales pueden traslaparse con los orbitales correspondientes en el otro átomo para dar origen a pares doblemente degenerados de **orbitales** δ de enlace y de antienlace (figura 2.19). Como se verá en el capítulo 19, los orbitales δ son importantes para el análisis de enlaces entre átomos de metales d y complejos de metales d, así como en compuestos organometálicos.

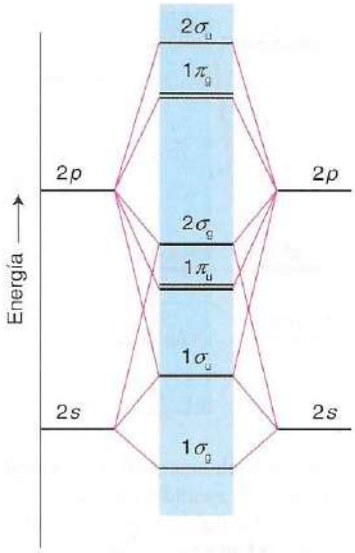


Figura 2.18 Diagrama de nivel de energía de los orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares del periodo 2, del Li_2 al N_2.

(b) Principio de construcción progresiva para moléculas

Puntos clave: Se utiliza el principio de construcción progresiva para predecir las configuraciones electrónicas de estado basal mediante el acomodo de los electrones en el arreglo de orbitales moleculares resumido en la figura 2.14 o en la 2.18 y reconociendo las restricciones del principio de Pauli.

El principio de construcción progresiva se utiliza en conjunto con el diagrama de nivel de energía de los orbitales moleculares de la misma manera en la que se empleó para los átomos. El orden de ocupación sigue el orden de energía creciente según se describe en la figura 2.14 o 2.18. Cada orbital puede acomodar hasta dos electrones. Si hay más de un orbital disponible para ser ocupado (debido a que suelen tener energías idénticas, como en el caso de los pares de orbitales π), los orbitales se ocuparán por separado. En este caso, los electrones en los orbitales semillenos adoptan espines paralelos ($\uparrow\uparrow$), tal como lo estipula la regla de Hund para los átomos (sección 1.8a). Con muy pocas excepciones, estas reglas conducen a la configuración de estado basal real de las moléculas diatómicas del periodo 2. Así, por ejemplo, la configuración elctrónica del N_2, con 10 electrones de valencia, es

$$N_2: \quad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$

Las configuraciones de los orbitales moleculares se escriben como las de los átomos: los orbitales se listan en orden de energía creciente, y el número de electrones en cada uno se indica con un superíndice. Obsérvese que π^4 es la notación resumida para la ocupación de dos orbitales π diferentes.

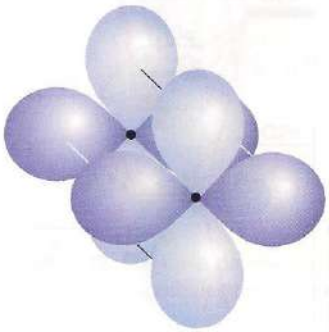


Figura 2.19 Formación de orbitales δ por traslapo de orbitales d. El orbital tiene dos planos nodales mutuamente perpendiculares que se intersectan a lo largo del eje internuclear.

Ejemplo 2.8 Predicción de configuraciones electrónicas de moléculas diatómicas

Realice una predicción de las configuraciones electrónicas de estado basal de la molécula de oxígeno, O_2, del ion superóxido O_2^- y del ion peróxido, O_2^{2-}.

Respuesta Una molécula de O_2 posee 12 electrones de valencia. Los primeros 10 electrones recuerdan la configuración del N_2 excepto por el orden inverso de los orbitales $1\pi_u$ y $2\sigma_g$ (*véase* la figura 2.17); los siguientes en la línea de ocupación son los orbitales $1\pi_g$ doblemente degenerados, y los últimos dos electrones ingresan por separado en estos orbitales y tienen espines paralelos. Por ende, la configuración es

$$O_2: \quad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$$

La molécula O_2 es interesante porque la configuración de energía más baja tiene dos electrones no apareados en diferentes orbitales π. En consecuencia, el O_2 es paramagnético (tiende a ser

atraído por un campo magnético). Los dos electrones siguientes pueden acomodarse en los orbitales $1\pi_g$, lo que da

O_2^-: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 \pi_u^4 1\pi_g^3$

O_2^{2-}: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$

Aquí se supone que el orden de los orbitales no cambia, pero éste podría no ser el caso.

Autoevaluación 2.8 Escriba la configuración de electrones de valencia para S_2^{2-} y Cl_2^-.

El **orbital molecular más alto ocupado** (HOMO, por sus siglas en inglés) es el orbital que, de acuerdo con el principio de construcción progresiva, es el que se ocupa al final; a su vez, el **orbital molecular más bajo desocupado** (LUMO, por sus siglas en inglés) es el que le sigue en energía y ya no cuenta con electrones. En la figura 2.17, el HOMO del F_2 es $1\pi_g$ y su LUMO es $2\sigma_u$; para el N_2 el HOMO es $2\sigma_g$ y el LUMO $2\pi_g$. Cada vez veremos más que esos **orbitales frontera**, HOMO y LUMO, desempeñan papeles especiales en la interpretación de estudios estructurales y cinéticos. En ocasiones se encuentra el término SOMO (por sus siglas en inglés) que corresponde al **orbital molecular ocupado por un solo electrón**, que es de crucial importancia para explicar las propiedades de los radicales.

2.9 Moléculas diatómicas heteronucleares

Los orbitales moleculares de moléculas diatómicas heteronucleares difieren de los de las moléculas diatómicas homonucleares en que tienen contribuciones desiguales de cada orbital atómico. Cada orbital molecular tiene la forma

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B + \cdots \tag{2.8}$$

como en las moléculas homonucleares. Los orbitales que no fueron escritos incluyen los demás orbitales de la simetría correcta que pueden formar enlaces π o σ, pero que por lo general hacen contribuciones más pequeñas que las de los orbitales de capa de valencia que se consideran. En contraste con los orbitales para especies homonucleares, los coeficientes c_A y c_B no son necesariamente de la misma magnitud. Si $c_A^2 > c_B^2$, el orbital estará compuesto principalmente por ϕ_A y es más probable que un electrón que ocupe este orbital molecular se encuentre más cerca del átomo A y no del B. Lo opuesto es cierto para un orbital molecular en el cual $c_B^2 > c_A^2$. En las moléculas diatómicas heteronucleares, el elemento más electronegativo hace la mayor contribución a los orbitales de enlace y el elemento menos electronegativo hace la mayor contribución a los orbitales de antienlace.

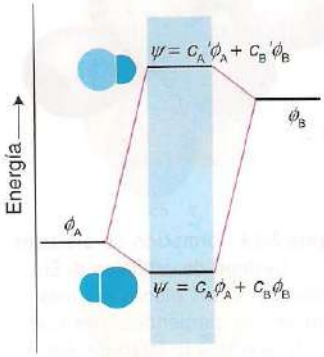


Figura 2.20 Diagrama del nivel de energía de orbitales moleculares que surge de la interacción de dos orbitales atómicos diferentes con distintas energías. El orbital molecular más bajo está compuesto principalmente por el orbital atómico de energía más baja y viceversa. El cambio en energías de los dos niveles es menor comparativamente que el que se presenta cuando los orbitales atómicos tienen la misma energía.

(a) Orbitales moleculares heteronucleares

Puntos clave: Las moléculas diatómicas heteronucleares son polares; los electrones de enlace tienden a encontrarse en el átomo más electronegativo y los electrones de antienlace en el átomo menos electronegativo.

La mayor contribución a un orbital molecular de enlace suele provenir del átomo más electronegativo; es más probable entonces que los electrones de enlace se encuentren cerca de ese átomo y, por consiguiente, estén en una ubicación más favorable desde el punto de vista energético. El caso extremo de un enlace covalente polar, un enlace covalente formado por un par de electrones que es compartido de manera desigual por los dos átomos, es un enlace iónico. En un enlace iónico, un átomo obtiene el control absoluto del par de electrones. El átomo menos electronegativo por lo general contribuye más al orbital de antienlace (figura 2.20), es decir, hay mayor probabilidad de que los electrones antienlazantes se encuentren en una ubicación energéticamente desfavorable, cerca del átomo menos electronegativo.

Una segunda diferencia entre las moléculas diatómicas homonucleares y las heteronucleares radica en la no correspondencia de energía en estas últimas entre los dos conjuntos de orbitales atómicos. Se ha insistido en que dos funciones de onda interactúan con menor fuerza conforme aumenta su desigualdad energética. Esta dependencia en la separación de energía implica que el abatimiento energético como consecuencia del traslapo de orbitales atómicos en diferentes átomos de una molécula heteronuclear es menos pronunciada que en una molécula homonuclear, en la cual los orbitales tienen las mismas energías. Sin embargo, es imposible concluir a partir de lo anterior si los enlaces A—B son más débiles que los A—A, porque hay otros factores (incluidos el tamaño del orbital y la cercanía de su aproximación) que también son importantes.

Por ejemplo, la molécula de CO heteronuclear que es isoelectrónica con su contraparte homonuclear, el N_2, tiene una entalpía de enlace aún más alta (1 070 contra 946 kJ mol^{-1}).

(b) Fluoruro de hidrógeno

Puntos clave: En el fluoruro de hidrógeno, el orbital de enlace es más pronunciado en el átomo de F y el orbital de antienlace lo es más en el átomo de H.

Como una ilustración de estos puntos generales, considérese una molécula diatómica heteronuclear simple, el HF. Los cinco orbitales de valencia disponibles para la formación de orbitales moleculares son el orbital 1*s* del H y los orbitales 2*s* y 2*p* para el F; hay 1 + 7 = 8 electrones de valencia por acomodar en los cinco orbitales moleculares que pueden construirse a partir de los cinco orbitales base.

Los orbitales σ para el HF podrán construirse si se permite que un orbital H1*s* se interpenetre con los orbitales F2*s* y F2p_z (con *z* como eje internuclear). Estos tres orbitales atómicos se combinan para dar tres orbitales moleculares σ de la forma $\psi = c_1\phi_{H1s} + c_2\phi_{F2s} + c_3\phi_{F2p_z}$. Este procedimiento no afecta los orbitales F2p_x y F2p_y ya que éstos tienen simetría π y no hay orbital H de valencia de esa simetría. En consecuencia, estos orbitales π constituyen un ejemplo de los orbitales no enlazantes que se mencionaron antes y son orbitales moleculares confinados a un solo átomo. Nótese que, como no hay centro de inversión en una molécula diatómica heteronuclear, no se utiliza la clasificación g,u para sus orbitales moleculares.

En la figura 2.21 se muestra el diagrama de nivel de energía resultante. El orbital de enlace 1σ tiene carácter predominantemente F2*s* (de acuerdo con la alta electronegatividad del flúor) y está confinado sobre todo al átomo de F y es de no enlace. El orbital 2σ es más enlazante que el orbital 1σ y tiene carácter tanto H1*s* como F2*s*. El orbital 3σ es de antienlace y principalmente de carácter H1*s*: el orbital 1*s* tiene una energía relativamente alta (en comparación con los orbitales de flúor) y, en consecuencia, contribuye sobre todo al orbital molecular antienlazante de alta energía.

Dos de los ocho electrones de valencia ingresan en el orbital 2σ y forman un enlace entre los dos átomos. Seis más ingresan en los orbitales 1σ y 1π, dos orbitales considerablemente de no enlace y que se encuentran confinados sobre todo al átomo de F. Todos los electrones están ahora acomodados, de modo que la configuración de la molécula es $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$. Un rasgo importante por considerar es que todos los electrones ocupan orbitales que se hallan predominantemente en el átomo de F. De ello se infiere que cabe esperar una molécula de HF polar, con una carga negativa parcial en el átomo de F, que es precisamente lo que se encuentra de manera experimental.

(c) Monóxido de carbono

Puntos clave: El HOMO de una molécula de monóxido de carbono es un orbital σ casi de no enlace muy localizado en el C y el LUMO es un orbital π de antienlace.

El diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el monóxido de carbono es un ejemplo un tanto más complicado que el del HF porque ambos átomos tienen orbitales 2*s* y 2*p* que pueden participar en la formación de orbitales σ y π. En la figura 2.22 se muestra el diagrama de niveles de energía. La configuración de estado basal es

CO: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

El HOMO en el CO es 3σ, que es un par no compartido pronunciadamente de no enlace sobre el átomo de C. El LUMO es un par doblemente degenerado de orbitales π de antienlace sobre todo con carácter orbital C2*p* (figura 2.23). Esta combinación de orbitales frontera —un orbital σ lleno muy localizado en C y un par de orbitales π vacíos— explica por qué los carbonilos metálicos se constituyen como un rasgo característico de los metales *d*: en los carbonilos de los metales *d*, el orbital HOMO del par no compartido del CO participa en la formación de enlaces σ con el átomo metálico y el orbital LUMO π de antienlace participa en la formación de enlaces π al átomo metálico (capítulo 19).

Si bien la diferencia en electronegatividad entre C y O es pronunciada, el valor experimental del momento dipolar eléctrico de la molécula de CO (0.1 D) es pequeño; además, el extremo negativo del dipolo se halla en el átomo de C a pesar de ser el átomo menos electronegativo. Esta situación anormal ocurre porque los pares no compartidos y los pares enlazados poseen una distribución compleja. Es un error concluir que, como los electrones enlazados se encuentran sobre todo en el átomo de O, entonces el O es el extremo negativo del dipolo, ya que con esto se ignora el efecto de equilibrio del par no compartido en el átomo de C. La inferencia de polaridad a partir de la electronegatividad no es muy confiable cuando los orbitales de antienlace están ocupados.

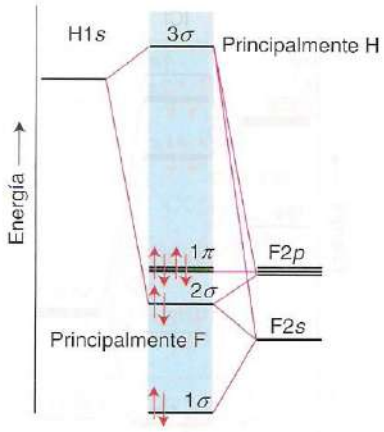


Figura 2.21 Diagrama de nivel de energía de los orbitales moleculares para el HF. Las posiciones relativas de los orbitales atómicos reflejan las energías de ionización de los átomos.

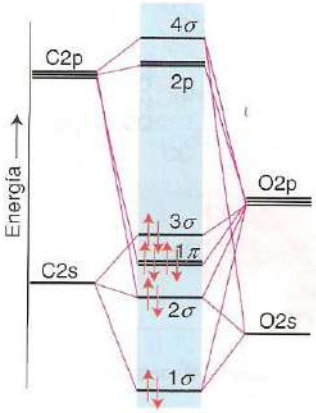


Figura 2.22 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del CO.

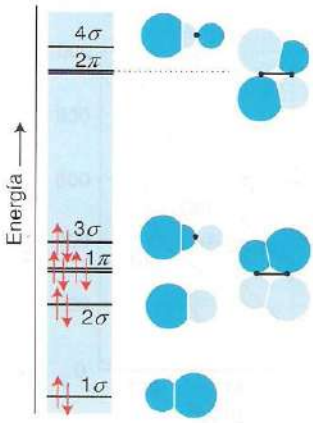


Figura 2.23 Ilustración esquemática de los orbitales moleculares del CO, con el tamaño del orbital atómico indicando la magnitud de su contribución al orbital molecular.

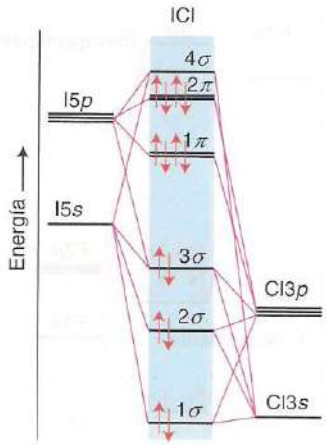


Figura 2.24 Ilustración esquemática de las energías de los orbitales moleculares del ICl.

Ejemplo 2.9 Análisis de la estructura de una molécula diatómica heteronuclear

Los halógenos forman compuestos entre ellos mismos. Uno de esos compuestos *interhalogenados* es el monocloruro de yodo, ICl, en el cual el orden de los orbitales es 1σ, 2σ, 3σ, 1π, 2π, 4σ (a partir de cálculos). ¿Cuál es la configuración electrónica de estado basal para el ICl?

Respuesta Primero identificamos los orbitales atómicos que van a usarse para construir los orbitales moleculares: encontramos que son los orbitales de capa de valencia 3*s* y 3*p* del Cl y los orbitales de capa de valencia 5*s* y 5*p* del I. Al igual que para los elementos del periodo 2, puede construirse un arreglo de orbitales σ y π, el cual se muestra en la figura 2.24. Los orbitales enlazados son predominantemente Cl en carácter (debido a que ése es el elemento más electronegativo) y los orbitales de antienlace son sobre todo I en carácter. Hay $7 + 7 = 14$ electrones de valencia por acomodar, lo cual da como resultado la configuración electrónica de estado basal $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$.

Autoevaluación 2.9 Prediga la configuración electrónica de estado basal para el ion hipoclorito, ClO^-.

2.10 Propiedades de enlace

Ahora redondearemos el análisis y demostraremos que la teoría de OM, si bien parece muy diferente, aclara muchas facetas de la descripción de Lewis de las moléculas. Ya hemos visto el origen de la importancia del par de electrones: dos electrones es el número máximo que puede ocupar un orbital de enlace y, por tanto, contribuye a la formación de un enlace químico. Ahora ampliaremos este concepto y abordaremos el concepto de *orden de enlace*.

(a) Orden de enlace

Puntos clave: El orden de enlace evalúa el número neto de enlaces entre dos átomos dentro del formalismo de orbitales moleculares; cuanto mayor es el orden de enlace entre un par dado de átomos, mayor es la energía de enlace.

El **orden de enlace**, *b*, identifica a un par de electrones compartidos como constituyente de un "enlace" y a cualquier par de electrones en un orbital antienlazante como un "antienlace" entre dos átomos. De manera más precisa, el orden de enlace se define como

$$b = \tfrac{1}{2}(n - n^*) \tag{2.9}$$

donde n es el número de electrones en orbitales de enlace y n^* el número en orbitales de antienlace.

Por ejemplo, el F_2 posee la configuración $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ y, como los orbitales $1\sigma_g$, $1\pi_u$ y $2\sigma_g$ son de enlace y los orbitales $1\sigma_u$ y $1\pi_g$ son de antienlace (sobre la base de si tienen un nodo internuclear), $b = \frac{1}{2}(2 + 2 + 4 - 2 - 4) = 1$. El orden de enlace de F_2 es l, lo cual es compatible con la estructura de Lewis F—F y la descripción convencional de la molécula como poseedora de un enlace sencillo. El N_2 posee la configuración $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$ y $b = \frac{1}{2}(2 + 4 + 2 - 2) = 3$. Un orden de enlace de 3 corresponde a una molécula con un triple enlace, lo cual está en perfecta concordancia con la estructura de Lewis :N≡N:. El alto orden de enlace para esta molécula se refleja en su entalpía de enlace (946 kJ mol^{-1}), una de los más altas para cualquier molécula.

El orden de enlace de la molécula de CO isoelectrónica también es de 3, de acuerdo con la estructura de Lewis análoga :C≡O:. sin embargo, este método para evaluar el enlace no es del todo adecuado, en especial para las especies heteronucleares. Por ejemplo, un análisis de los orbitales moleculares calculados en la figura 2.23 revela que los orbitales 2σ y 3σ tienden más a ser de no enlace, localizándose sobretodo sobre O y C; por tanto, estos orbitales deberían realmente desecharse del cálculo de *b*: el orden de enlace a final de cuentas no se ve alterado por esta modificación. Lo importante de todo esto es que la definición del orden de enlace proporciona una idea útil acerca de la multiplicidad del enlace, si bien cualquier interpretación de las contribuciones a *b* necesita ponerse en función de la guía que ofrecen las propiedades de los orbitales calculados.

La pérdida de electrones en N_2 lleva a la formación de la especie transitoria N_2^+ en la cual el orden de enlace se reduce de 3 a 2.5. Esta reducción es acompañada por la correspondiente re-

ducción en la energía del enlace (de 946 a 855 kJ mol^{-1}) y el aumento en su distancia de enlace de 109 pm para N_2 a 112 pm para N_2^+.

La definición de orden de enlace en la ecuación 2.9 permite que un orbital pueda ser ocupado por un solo electrón. Por ejemplo, el orden de enlace en O_2^- es 1.5 debido a que tres electrones ocupan los orbitales antienlazantes $1\pi_g$. Las moléculas e iones isoelectrónicos tienen el mismo orden de enlace, de modo que F_2 y O_2^{2-} tienen el mismo orden de enlace de 1, y CO, N_2 y NO^+ tienen un orden de enlace 3.

(b) Correlaciones de enlace

Punto clave: Para un par de elementos dado, la energía de enlace aumenta y la distancia de enlace disminuye a medida que se incrementa el orden de enlace.

Las energías y las distancias de enlace se correlacionan muy bien entre sí y también con el orden de enlace. Para un par de átomos dado:

La entalpía de enlace aumenta conforme se incrementa el orden de enlace.
La distancia de enlace se reduce conforme aumenta el orden de enlace.

Estas tendencias se muestran en las figuras 2.25 y 2.26. La validez de esta dependencia varía con los elementos. En el periodo 2 la correlación para los enlaces CC no es buena, puesto que el doble enlace C=C no alcanza a ser el doble de veces más fuerte que el enlace sencillo C—C. Esta diferencia tiene profundas consecuencias en la química orgánica, en particular para las reacciones de los compuestos insaturados. Origina por ejemplo que la polimerización del etileno y el acetileno sea energéticamente favorable (aunque lenta en ausencia de un catalizador) debido a que se forman enlaces C—C sencillos a expensas del número correspondiente de enlaces múltiples.

Sin embargo, la familiaridad con las propiedades del carbono no debe extrapolarse sin cautela a los enlaces entre los demás elementos. Un enlace doble N=N (409 kJ mol^{-1}) posee una fortaleza de más del doble que la de un enlace sencillo N—N (163 kJ mol^{-1}), mientras que un enlace triple N≡N (946 kJ mol^{-1}) es más de cinco veces más fuerte. En consideración a esta tendencia, los compuestos con enlaces NN múltiples son estables en relación con polímeros o compuestos tridimensionales que sólo cuentan con enlaces sencillos. Esto mismo no resulta ser cierto para el fósforo, en el que las entalpías de enlaces P—P, P=P y P≡P son de 200, 310 y 490 kJ mol^{-1}, respectivamente. Para el fósforo, los enlaces sencillos son estables en relación con el número de ligaduras de los enlaces múltiples; por consiguiente, el fósforo existe en una diversidad de formas sólidas en las cuales están presentes enlaces sencillos P—P, incluidas las moléculas P_4 tetraédricas del fósforo blanco. Las moléculas de difósforo, P_2, se encuentran sólo a altas temperaturas y bajas presiones.

Las dos correlaciones con el orden de enlace analizadas antes implican que, para un par de elementos dado,

La entalpía de enlace aumenta conforme la distancia de enlace se reduce.

Esta correlación se ilustra en la figura 2.27: es una propiedad que debe tenerse en cuenta cuando se considere la estabilidad de las moléculas, ya que las distancias de enlace pueden obtenerse con facilidad de fuentes independientes.

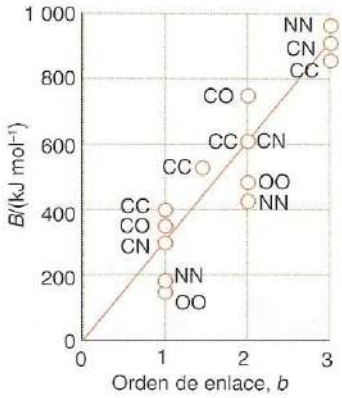


Figura 2.25 Correlación entre energía de enlace y orden de enlace.

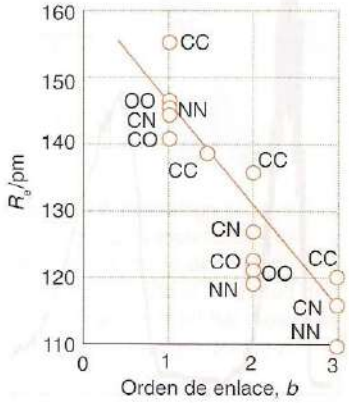


Figura 2.26 Correlación entre distancia de enlace y orden de enlace.

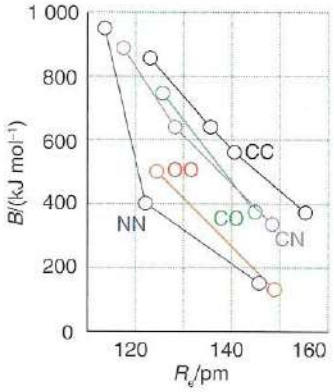


Figura 2.27 Correlación entre distancia de enlace y energía de enlace.

Ejemplo 2.10 Predicción de correlaciones entre orden de enlace, distancia de enlace y energía de enlace

Determine el orden de enlace de la molécula de oxígeno O_2, el ion superóxido, O_2^- y el ion peróxido, O_2^{2-}, y haga una predicción de las distancias y las energías de enlace relativas de estas especies.

Respuesta Las configuraciones de las tres especies son:

O_2: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

O_2^-: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$

O_2^{2-}: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$

Estas configuraciones corresponden a los órdenes de enlace de 2 para O_2, 1.5 para O_2^- y 1 para O_2^{2-}. Como la entalpía de enlace aumenta a medida que se incrementa el orden de enlace,

esperamos que las entalpías de enlace aumenten en el orden $O_2^{2-} < O_2^- < O_2$. La distancia de enlace disminuye conforme aumenta la entalpía de enlace, de modo que la distancia de enlace debe seguir la tendencia opuesta; $O_2^{2-} > O_2^- > O_2$. Estas predicciones están sustentadas por las entalpías de enlace de fase gaseosa de los enlaces O—O (146 kJ mol^{-1}) y los enlaces O=O (496 kJ mol^{-1}), y en las distancias de enlace asociadas, de 132 y 121 pm, respectivamente.

Autoevaluación 2.10 Realice una predicción del orden de las entalpías de enlace para los enlaces C—N, C=N y C≡N.

Orbitales moleculares de moléculas poliatómicas

La teoría de orbitales moleculares puede utilizarse para analizar de manera uniforme las estructuras electrónicas de moléculas triatómicas, grupos de átomos finitos y los casi infinitos arreglos de los átomos en sólidos. En cada caso los orbitales moleculares se asemejan a los de las moléculas diatómicas; la única diferencia importante radica en que los orbitales se construyen a partir de un conjunto base más extenso de orbitales atómicos. Como se mencionó antes, un punto clave para tener en mente es que con N orbitales atómicos es posible construir N orbitales moleculares.

En la sección 2.8 se vio que es posible derivar la estructura general de los diagramas de nivel energético de los orbitales moleculares si se agrupan los orbitales en diferentes conjuntos —los orbitales σ y π— de acuerdo con sus formas. El mismo procedimiento se emplea en el análisis de los orbitales moleculares de moléculas poliatómicas; sin embargo, como sus formas son más complejas que las moléculas diatómicas, se necesita de una propuesta más completa. En consecuencia, el estudio de las moléculas poliatómicas se llevará a cabo en dos etapas. En este capítulo se utilizarán ideas intuitivas acerca de la forma molecular para construir orbitales moleculares, mientras que en el capítulo 7 se analizarán las formas de moléculas y el uso de sus elementos de simetría para construir orbitales moleculares y describir sus propiedades. En ese capítulo se racionalizan los procedimientos presentados aquí.

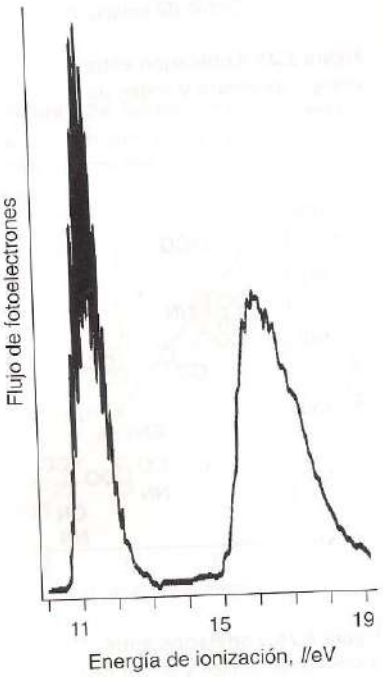


Figura 2.28 Espectro fotoelectrónico UV del NH_3, usando radiación He de 21 eV.

2.11 Construcción de orbitales moleculares

El espectro electrónico del NH_3 (figura 2.28) exhibe algunas de las características que una teoría acerca de la estructura de moléculas poliatómicas debiera de explicar. El espectro muestra dos bandas, una de las cuales, con la energía de ionización más baja (en la región de 11 eV), posee una considerable estructura vibracional. Esta estructura indica que el orbital del cual el electrón es removido desempeña un papel relevante en la determinación de la forma de la molécula. La banda ancha en la región de 16 eV se origina debido a la presencia de electrones que están enlazados con mayor fuerza.

(a) Orbitales moleculares poliatómicos

Puntos clave: Los orbitales moleculares se forman a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos con la misma simetría; sus energías pueden determinarse en forma experimental a partir de los espectros fotoelectrónicos en fase gaseosa e interpretarse en términos del patrón del traslapo orbital.

Los rasgos que han sido expuestos en relación con las moléculas diatómicas están presentes en todas las moléculas poliatómicas. En cada caso se escribe el orbital molecular de una simetría dada (como con los orbitales σ de una molécula lineal) como la suma de todos los orbitales atómicos que pueden traslaparse para formar orbitales con esa simetría:

$$\psi + \sum_i c_i \phi_i \qquad (2.10)$$

En esta combinación lineal, ϕ_i representa a los orbitales atómicos (por lo general, los orbitales de valencia de cada átomo en la molécula) y el índice i comprende todos los orbitales atómicos que poseen la simetría apropiada. De los N orbitales atómicos es posible escribir N orbitales moleculares. Entonces,

1 Cuanto mayor sea el número de nodos en un orbital molecular, mayor será el carácter antienlazante y más alta resultará ser la energía orbital.

2 Las interacciones entre los átomos vecinos no cercanos serán débilmente enlazantes (abatiéndose con ello la energía sólo ligeramente) si los lóbulos orbitales en esos átomos tienen el mismo signo (e interfieren de manera constructiva), y serán débilmente antienlazantes si los signos son opuestos (e interfieren en forma destructiva).
3 Los orbitales construidos a partir de orbitales atómicos de baja energía caerán más abajo en energía (de este modo, los orbitales *s* atómicos suelen producir orbitales moleculares de energía más baja que los de los orbitales *p* atómicos del mismo nivel).

Por ejemplo, para explicar la forma del espectro fotoelectrónico del NH_3 se deben construir orbitales moleculares que den cabida a los ocho electrones de valencia en la molécula. Cada orbital molecular es la combinación de siete orbitales atómicos: los tres orbitales H1*s*, el orbital N2*s* y los tres orbitales N2*p*. Es entonces posible construir siete orbitales moleculares a partir de estos siete orbitales atómicos (figura 2.29).

No siempre es estrictamente apropiado utilizar σ y π en moléculas poliatómicas porque esta clasificación está más acorde con una molécula lineal; sin embargo, a menudo es conveniente continuar empleando esta notación cuando el interés se centra en la forma *local* de un orbital, es decir, su forma relativa con respecto al eje internuclear entre dos átomos vecinos. En el capítulo 7 se describe el procedimiento correcto para designar a los orbitales en moléculas poliatómicas de acuerdo con su simetría. Para los propósitos presentes, todo lo que necesitamos de este más apropiado procedimiento es lo siguiente:

a, *b* denota un orbital no degenerado.
e denota un orbital doblemente degenerado.
t denota un orbital triplemente degenerado.

En ocasiones se agregan índices y superíndices a estas letras, como en a_1, b'', e_g y t_2, porque a veces se deben distinguir diferentes orbitales *a*, *b*, *e* y *t*, de acuerdo con un análisis más detallado de su simetría.

En el capítulo 7 se describen las reglas formales para la construcción de orbitales, pero es posible tener una idea de su origen imaginando que se observa a la molécula de NH_3 a lo largo de su eje triple (designado como *z*). Los orbitales N2p_z y N2*s* poseen simetría cilíndrica alrededor de este eje. Si los tres orbitales H1*s* se superponen con el mismo signo relativo con cada uno de los otros dos (es decir, de modo tal que todos tengan el mismo tamaño y color en el diagrama, figura 2.29), entonces todos se ajustarán a esta simetría cilíndrica. De esto se infiere que se pueden integrar orbitales moleculares de la forma

$$\Psi = c_1\phi_{N2s} + c_2\phi_{Npz} + c_3\{\phi_{H1sA} + \phi_{H1sB} + \phi_{H1sC}\} \qquad (2.11)$$

De esos *tres* orbitales base (cada combinación específica de los orbitales H1*s* cuenta como un orbital básico sencillo "adaptado a la simetría") es posible construir tres orbitales moleculares (con distintos valores de los coeficientes *c*). El orbital sin nodos entre los átomos de N y de H es el más bajo en energía, el orbital con un nodo entre todos los NH vecinos es el más alto en energía, y el tercer orbital cae entre estos dos. Los tres orbitales son no degenerados y se designan como $1a^1$, $2a^1$ y $3a^1$ en orden creciente de energía.

Los orbitales N2p_x y N2p_y poseen una simetría π con respecto al eje *z* y pueden usarse para formar orbitales con combinaciones de los orbitales H1*s* que tengan una simetría análoga. Por ejemplo, una de tales superposiciones tendrá la forma

$$\Psi = c_1\phi_{N2px} + c_2\{\phi_{H1sA} - \phi_{H1sB}\} \qquad (2.12)$$

Como se puede observar en la figura 2.29, los signos de la combinación de orbitales H1*s* corresponden con los del orbital N2p_x. El orbital N2*s* no puede contribuir a esta superposición, de modo que sólo pueden formarse dos combinaciones: una sin un nodo entre los orbitales del N y del H y la otra con un nodo. Los dos orbitales difieren en energía, siendo el primero de ellos el más bajo. Una combinación similar de orbitales puede formarse con el orbital N2p_y y resulta (por los argumentos de simetría que se utilizan en el capítulo 7) que los dos orbitales son degenerados con los dos que acabamos de describir. Las combinaciones son ejemplos de orbitales *e* (porque forman pares doblemente degenerados) y se designan como 1*e* y 2*e* en orden creciente de energía.

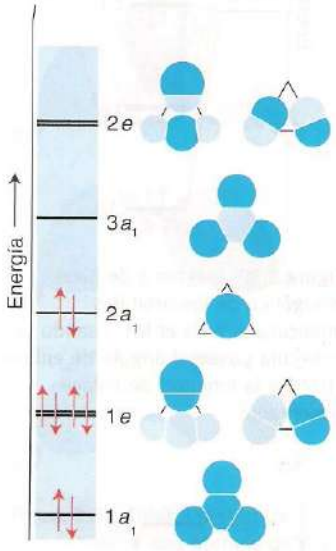


Figura 2.29 Ilustración esquemática de los orbitales moleculares del NH_3 con el tamaño del orbital atómico indicando la magnitud de su contribución al orbital molecular. La vista es a lo largo del eje *z*.

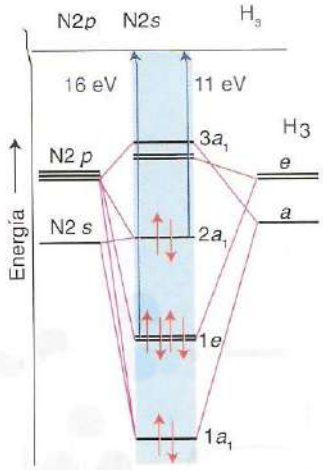


Figura 2.30 Diagrama de nivel energético de los orbitales moleculares para el NH_3 cuando la molécula posee el ángulo de enlace (107°) y la longitud de enlace observados.

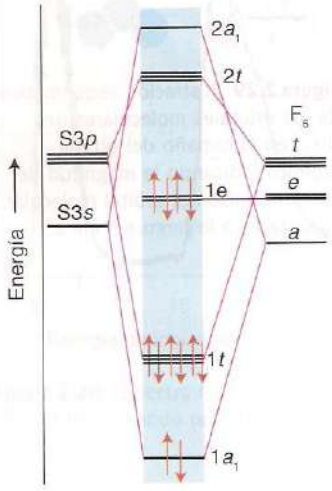


Figura 2.31 Diagrama esquemático de nivel energético de los orbitales moleculares para el SF_6.

En la figura 2.30 se muestra la forma general del diagrama de nivel energético de los orbitales moleculares. La ubicación real de los orbitales (en particular de las posiciones relativas del conjunto a y del conjunto e) puede determinarse sólo mediante cálculos computacionales detallados o mediante la identificación de los orbitales responsables en el espectro fotoelectrónico. Hemos indicado la probable asignación de los máximos de 11 eV y 16 eV, que fijan la ubicación de dos de los orbitales ocupados. El tercer orbital ocupado cae fuera del intervalo de la radiación 21 eV utilizada para obtener el espectro.

El espectro fotoelectrónico es compatible con la necesidad de acomodar ocho electrones en los orbitales. Los electrones ingresan en los orbitales moleculares en orden creciente de energía, a partir del orbital de más baja energía y tomando en consideración el requerimiento impuesto por el principio de exclusión de que un orbital no puede ser ocupado por más de dos electrones. Los primeros dos electrones ingresan en $1a$ llenándolo; los cuatro siguientes ingresan en los orbitales $1e$ doblemente degenerados llenándolos también, y los dos últimos ingresan en el orbital $2a$, que, según los cálculos realizados, casi no tiene carácter de enlace y se localiza sobre el átomo de N. La configuración electrónica de estado basal global resultante es entonces $1a^2 1e^4 2a^2$. No hay orbitales de antienlace ocupados, de modo que la molécula posee una energía más baja que la de los átomos separados. La descripción convencional del NH_3 como una molécula con un par no compartido se refleja también en la configuración: el HOMO es $2a$, que se encuentra pronunciadamente confinado sobre el átomo de N y hace sólo una pequeña contribución al enlace. Ya hemos visto que los electrones de un par no compartido desempeñan una función relevante en la determinación de la forma de las moléculas. La extensa estructura vibracional de la banda de 11 eV del espectro fotoelectrónico es compatible con esta observación, ya que la fotoeyección de un electrón $2a$ elimina la efectividad del par no compartido y la forma de la molécula ionizada es muy diferente a la del NH_3. En consecuencia, la fotoionización da como resultado una extensa estructura vibracional en el espectro.

(b) Hipervalencia en el contexto de orbitales moleculares

Punto clave: La deslocalización de orbitales moleculares significa que un par de electrones puede contribuir al enlace de más de dos átomos.

Un ejemplo ligeramente más complicado pero que establece un punto importante es la molécula octaédrica de SF_6. Un conjunto base simple que es adecuado para ilustrar lo que deseamos establecer comprende los orbitales s y p de la capa de valencia del átomo de S y un orbital p por cada uno de los seis átomos de F, el cual apunta hacia el átomo de S. Utilizamos los orbitales F2p más que a los orbitales F2s porque se ajustan los orbitales del S más estrechamente en cuanto a su contenido energético. De esos 10 orbitales es posible construir 10 orbitales moleculares. Los cálculos indican que cuatro de los orbitales son de enlace y cuatro son de antienlace; los dos orbitales restantes son de no enlace (figura 2.31).

Existen 12 electrones por acomodar: los primeros dos pueden ingresar en $1a$, los siguientes seis pueden hacerlo en $1t$ y los cuatro restantes llenan el par de orbitales de no enlace, dando como resultado $1a^2 1t^6 e^4$. Como se ve, ninguno de los orbitales de antienlace ($2a$ y$2t$) está ocupado; por consiguiente, la teoría explica la formación del SF_6 con cuatro orbitales de enlace y dos orbitales de no enlace ocupados.

El punto importante es que el enlace en SF_6 puede explicarse sin utilizar orbitales S3d para expandir el octeto. Esto no significa que los orbitales d no participen en el enlace, pero demuestra que no son *necesarios* para enlazar seis átomos de F al átomo central de S. La limitante de la teoría de enlace-valencia es que supone que cada orbital atómico en el átomo central puede participar en la formación de un solo enlace. La teoría de orbitales moleculares rebasa el concepto de hipervalencia al disponer de una gran cantidad de orbitales, no todos los cuales son de antienlace. Por lo tanto, la cuestión de cuándo puede surgir la hipervalencia parece depender de factores distintos que la disponibilidad de orbitales d.

(c) Deficiencia electrónica

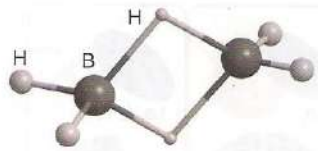
Punto clave: La existencia de especies deficientes en electrones se explica a partir de la deslocalización de la influencia electrónica enlazante sobre varios átomos.

La formación de orbitales moleculares mediante la combinación de varios orbitales atómicos explica sin dificultad la existencia de **compuestos deficientes en electrones**, que son compuestos para los cuales no hay electrones suficientes para representar una estructura de Lewis. Este

punto puede ilustrarse con mayor facilidad con el diborano, B_2H_6 (**27**). Existen sólo 12 electrones de valencia, pero se necesitarán al menos siete pares de electrones para unir ocho átomos si el modelo de Lewis es correcto. Los enlaces B—H terminales son enlaces 2*c*, 2*e* mientras que los enlaces puente B—H—B son 3*e*, 2*e* en los cuales tres electrones son "compartidos" por tres átomos; a su vez los enlaces puente en B_2H_6 son más largos y débiles que los terminales.

El problema se resuelve con la teoría de orbitales moleculares. Los ocho átomos de esta molécula contribuyen con 14 orbitales de valencia (cuatro orbitales por cada átomo de B para totalizar ocho, más un orbital por cada uno de los seis átomos de H). Estos 14 orbitales atómicos pueden utilizarse para construir 14 orbitales moleculares. Alrededor de siete de esos orbitales moleculares serán de enlace o de antienlace, lo cual es más que suficiente para acomodar los 12 electrones de valencia proporcionados por los átomos. En términos de OM, no hay nada misterioso en la existencia de esta molécula.

Un punto de vista ligeramente distinto se logra al fijar nuestra atención sobre los dos fragmentos BHB y en los orbitales moleculares que puedan formarse si se combinan los orbitales atómicos aportados por los tres átomos (figura 2.32). Este ejemplo es el primero de varios en los que se construyen orbitales moleculares a partir de los orbitales de fragmentos moleculares: la aproximación es una etapa intermedia entre los orbitales atómicos y los orbitales moleculares finales y resulta muy útil para encontrar analogías entre moléculas. El orbital de enlace que se extiende entre esos tres átomos puede dar cabida a dos electrones y afianzar la molécula. Que esos dos electrones puedan unir dos pares de átomos (BH y HB) de esta manera no es particularmente remarcable, pero constituye una dificultad insalvable para el método de Lewis. En realidad, la deficiencia electrónica se encuentra bien desarrollada no sólo para el boro (en donde se le reconoció por primera vez con claridad), sino también en los carbocaciones y en una variedad de otras clases de compuestos que se encontrarán más adelante.



27 Diborano, B_2H_6

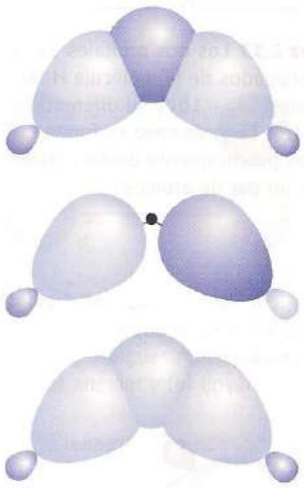


Figura 2.32 Orbital molecular formado entre dos átomos de B y un átomo de H que cae entre ellos, como en el B_2H_6. Dos electrones ocupan la combinación enlazante y mantienen juntos a los tres átomos.

(d) Localización

Puntos clave: Las descripciones localizadas y deslocalizadas de los enlaces son matemáticamente equivalentes, si bien una de estas descripciones puede ser más adecuada para una propiedad en particular, tal y como se resume en la tabla 2.9.

Una característica sorprendente del enfoque de Lewis del enlace químico es su concordancia con el instinto químico, ya que identifica algo que puede llamarse *enlace A—B*. Por ejemplo, ambos enlaces OH en el H_2O se tratan como estructuras localizadas y equivalentes debido a que cada uno consiste en un par de electrones compartidos entre O e H. Esta característica parece estar ausente de la teoría de OM porque los orbitales moleculares son deslocalizados y los electrones que los ocupan unen a todos los átomos, no sólo a un par específico de átomos vecinos. El concepto de enlace A—B como una entidad independiente de otros enlaces en la molécula y como transferible de una molécula a otra parece haberse perdido; sin embargo, ahora mostraremos que la descripción de orbitales moleculares es, desde el punto de vista matemático, casi equivalente a una descripción localizada de la distribución global de electrones. La demostración depende de que puedan formarse combinaciones lineales de orbitales moleculares que den como resultado la misma distribución global electrónica, si bien los orbitales individuales son marcadamente diferentes.

Tabla 2.9 Guía general de las propiedades para las cuales son apropiadas las descripciones localizadas y las deslocalizadas

Apropiadamente localizadas	Apropiadamente deslocalizadas
Energías de enlace	Espectros electrónicos
Constantes de fuerza	Fotoionización
Distancias de enlace	Unión electrónica
Acidez de Brønsted*	Magnetismo
Descripción de la geometría molecular mediante RPECV	Descripción de Walsh de la geometría molecular
	Potenciales estándar†

*Capítulo 4. †Capítulo 5.

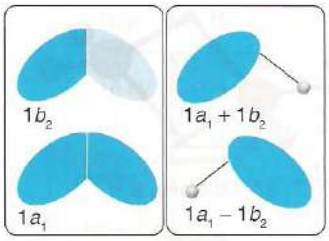


Figura 2.33 Los dos orbitales $1a_1$ y $1b_2$ ocupados de la molécula H_2O, su suma $1a_1 + 1b_2$ y su diferencia $1a_1 - 1b_2$. En cada caso se forma un orbital prácticamente deslocalizado entre un par de átomos.

Considérese la molécula de H_2O. En la figura 2.33 se muestran los dos orbitales de enlace ocupados de la descripción deslocalizada, $1a_1$ y $1b_2$. Si construimos la suma $1a_1 + 1b_2$, la mitad negativa de $1b_2$ cancelará casi por completo la mitad del orbital $1a_1$, dejando un orbital localizado entre O e H. Asimismo, cuando construimos la diferencia $1a_1 - 1b_2$, la otra mitad del orbital $1a_1$ se cancela casi por completo y deja un orbital localizado entre el otro par de átomos. Es decir, al tomar sumas y diferencias de orbitales deslocalizados se crean orbitales localizados (y viceversa). Como estas dos resultan ser formas equivalentes de describir la misma población global electrónica, no puede decirse que una descripción sea mejor que la otra.

En la tabla 2.9 se sugiere cuándo es apropiado seleccionar una descripción deslocalizada y cuándo una localizada. En general, las descripciones deslocalizadas son necesarias para el tratamiento de las propiedades globales de la molécula entera. Tales propiedades incluyen espectros electrónicos (transiciones en el UV y en el visible, sección 6.3), espectros de fotoionización, energías de ionización y de unión electrónica (sección 1.9) y potenciales de reducción (sección 5.1). En contraste, una descripción localizada es más apropiada para tratar con propiedades de un fragmento de una molécula total. Esas propiedades incluyen la energía de enlace, distancia de enlace, constante de fuerza de enlace y algunos aspectos reactivos (como el carácter ácido-base): en estos aspectos la descripción localizada es más apropiada debido a que centra la atención en la distribución de electrones en y alrededor de un enlace en particular.

(e) Enlaces localizados e hibridación

Punto clave: En ocasiones se utilizan los orbitales atómicos híbridos para analizar a orbitales moleculares localizados.

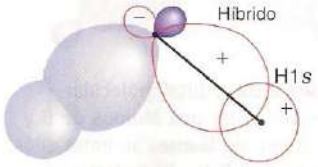


Figura 2.34 Formación de orbitales localizados O–H en el H_2O debida al traslapo entre los orbitales híbridos en el átomo de O y los orbitales H1s. Los orbitales híbridos se aproximan cercanamente a los híbridos sp^3 mostrados en la figura 2.9.

La descripción de los orbitales moleculares de enlace localizados puede requerir de una etapa adicional si se recurre al concepto de hibridación. Hablando en términos estrictos, la hibridación pertenece a la teoría de EV, pero suele recurrirse a ella en descripciones de orbitales moleculares.

Se ha visto que, en general, un orbital molecular se construye a partir de todos los orbitales atómicos de la simetría apropiada; sin embargo, en ocasiones es conveniente formar una mezcla de orbitales en un átomo (como el átomo de O en H_2O) y luego usar esos orbitales híbridos para construir orbitales moleculares localizados. Por ejemplo, en el H_2O puede considerarse que cada enlace OH está formado por el traslapo entre un orbital H1*s* y un orbital híbrido compuesto por los orbitales O2*s* y O2*p* (figura 2.34).

Ya se observó que la mezcla de orbitales *s* y *p* en un átomo dado resulta en la formación de orbitales híbridos que tienen una dirección definida en el espacio, como en la formación de híbridos tetraédricos. Una vez seleccionados los orbitales híbridos, puede construirse una descripción de los orbitales moleculares localizados. Por ejemplo, pueden formarse cuatro enlaces en el CF_4 si se construyen los orbitales localizados de enlace y antienlace mediante el traslapo de cada orbital híbrido y un orbital F2*p* dirigido hacia él. De manera similar, para describir la distribución electrónica en el BF_3 se podría considerar a cada orbital σBF como formado por el traslapo de un híbrido sp^2 con un orbital F2*p*. Una descripción de orbitales localizados de una molécula PCl_5 estaría en términos de cinco enlaces σPCl constituidos por el traslapo de cada uno de los cinco orbitales híbridos sp^3d dipiramidaltrigonales con un orbital 2*p* de un átomo de Cl. Asimismo, si se requiere formar seis orbitales localizados en un arreglo octaédrico regular (por ejemplo, en SF_6), se necesitarán dos orbitales *d*: los seis sp^3d^2 resultantes apuntarán en la dirección requerida.

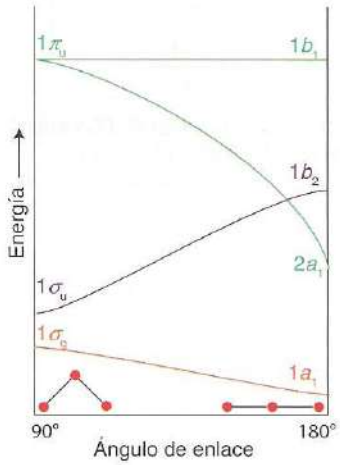


Figura 2.35 Diagrama de Walsh para moléculas XH_2. Se muestran sólo los orbitales de enlace y de no enlace.

2.12 La forma molecular en términos de orbitales moleculares

Punto clave: En el modelo de Walsh, la forma de una molécula se predice con base en la ocupación de los orbitales moleculares que, en un diagrama de correlación, muestran una fuerte dependencia del ángulo de enlace.

El modelo de RPECV está basado en una imagen localizada de distribución electrónica; sin embargo, en la teoría de OM los electrones responsables del enlace se encuentran deslocalizados sobre la molécula entera. Los actuales cálculos *ab initio* y semiempíricos de orbitales moleculares, que se llevan a cabo con facilidad cuando se usan programas de cómputo comerciales, pueden predecir con gran confiabilidad las formas incluso de moléculas muy complicadas; no obstante, aún existe la necesidad de comprender los factores cualitativos que contribuyen a la forma de una molécula dentro del marco de la teoría de OM.

En la figura 2.35 se muestra el **diagrama de Walsh** o **diagrama de correlación** para una molécula H_2X. Dicho diagrama adopta un enfoque gráfico de la tarea de analizar la forma molecular en términos de orbitales moleculares deslocalizados y fue delineado por A. D. Walsh en una serie clásica de artículos publicados en 1953. Tales diagramas desempeñan un importante papel en la comprensión de las formas, espectros y reacciones de las moléculas poliatómicas. El diagrama se construyó considerando cómo cambian la composición y la energía de cada orbital molecular a medida que el ángulo de enlace varía de 90 a 180°.

Los orbitales moleculares a ser tomados en consideración en la molécula angular son[6]

$$\begin{aligned}\psi_{a_1} &= c_1\psi_{2s} + c_2\phi_{2p_z} + c_3\phi_+\\ \psi_{b_1} &= \phi_{2p_x}\\ \psi_{b_2} &= c_4\phi_{2p_y} + c_5\phi_-\end{aligned} \qquad (2.13)$$

En la figura 2.36 se ilustran las combinaciones lineales de los orbitales H1s ϕ_+ y ϕ_-. Hay tres orbitales a_1 y dos orbitales b_2; los orbitales con la menor energía de cada tipo se muestran en el lado izquierdo de la figura 2.37. En la molécula lineal, los orbitales moleculares son

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma_g} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_+\\ \psi_{\pi_u} &= \phi_{2p_y} \text{ y } \phi_{2p_x}\\ \psi_{\sigma_u} &= c_3\phi_{2p_z} + c_4\phi_-\end{aligned} \qquad (2.14)$$

Estos orbitales se muestran en el lado derecho de la figura 2.37.

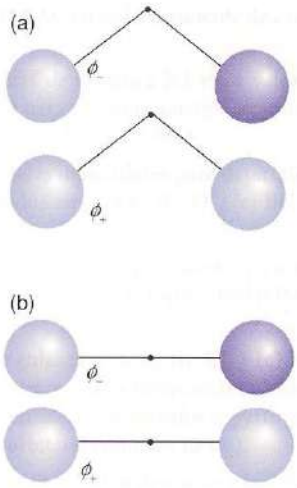


Figura 2.36 Combinación de orbitales H1s que se usan para construir orbitales moleculares en XH_2 (a) angular y (b) lineal.

El orbital molecular con la energía más baja en H_2X de 90° es el denominado $1a_1$, el cual se construye a partir del traslapo entre el orbital X2p_z (el orbital $2p_z$ en X) y la combinación ϕ_+ de los orbitales H1s. A medida que el ángulo de enlace cambia a 180°, la energía de este orbital aumenta, en parte debido a que el traslapo H—H disminuye y en parte a que la reducida participación del orbital X2p_z decrece el traslapo con ϕ_+ (figura 2.37). La energía del orbital $1b_2$ se reduce debido a que los orbitales H1s se mueven hacia una mejor posición para el traslapo con el orbital X2p_y. La contribución débilmente antienlazante H—H también disminuye. Por otra parte, el mayor cambio ocurre para el orbital $2a_1$. Éste tiene un considerable carácter X2s en la molécula de 90°, pero el orbital molecular correspondiente en la molécula de 180° tiene un carácter puro de orbital X2p_z; en consecuencia, muestra una pronunciada elevación en energía conforme crece el ángulo de enlace. El orbital $1b_1$ es un orbital X2p de no enlace perpendicular al plano molecular en la molécula de 90° y permanece como no enlazante en la molécula lineal. Por consiguiente, su energía prácticamente no cambia con el ángulo.

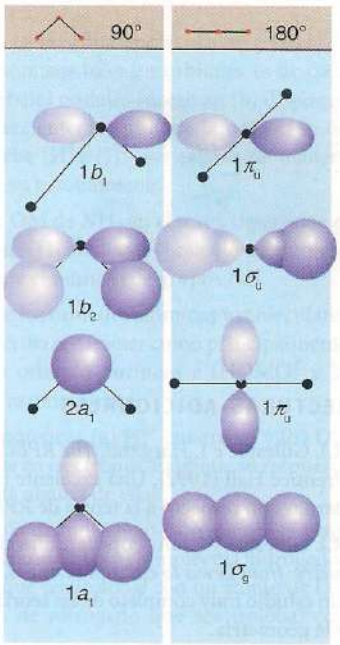


Figura 2.37 Composición de los orbitales moleculares de una molécula XH_2 en los dos extremos del diagrama de correlación mostrado en la figura 2.35.

La característica principal que determina si la molécula resulta angular es si $2a_1$ está ocupado. Éste es el orbital que tiene un considerable carácter X2s en la molécula angular, pero no en la lineal. Por lo tanto, se logra una energía más baja si, cuando está ocupado, la molécula es angular. Por consiguiente, la forma adoptada por una molécula XH_2 depende del número de electrones que ocupan los orbitales.

La molécula XH_2 más simple del periodo 2 es el BeH_2 (especie transitoria en fase gaseosa transitoria; por lo general existe como un sólido polimérico, con cuatro átomos de Be coordinados). Hay cuatro electrones de valencia en una molécula de BeH_2, que ocupan los dos orbitales moleculares más bajos. Si la energía más baja se logra con la molécula angular, entonces esa será su forma. Se puede decidir si la molécula es angular acomodando los electrones en los dos orbitales con la menor energía correspondientes a un ángulo de enlace arbitrario en la figura 2.35. Luego se nota que el HOMO disminuye en energía al ir hacia la izquierda del diagrama (en dirección del ángulo de enlace cada vez mayor) y que la energía total más baja se obtiene cuando la molécula es lineal. Por consiguiente, se predice que el BeH_2 es lineal y posee la configuración $1\sigma^2 2\sigma^2$. En el CH_2, que posee dos electrones más que el BeH_2, tres de los orbitales moleculares deben estar ocupados. En este caso, la energía más baja se alcanza si la molécula es angular y posee una configuración $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$.

[6] Continuaremos utilizando las letras a y b para designar orbitales no degenerados; en el capítulo 7 explicaremos su significado completo.

En general, se predice que cualquier molécula XH_2 de cinco a ocho electrones de valencia será angular. Los ángulos de enlace observados son

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
180°	131°	136°	103°	105°

Estas observaciones experimentales están cualitativamente en consonancia con el enfoque de Walsh, si bien para las predicciones cuantitativas tenemos que recurrir a los cálculos de orbitales moleculares; sin embargo, para la mayoría de las consideraciones cualitativas de la forma molecular en química inorgánica, la teoría de RPECV funciona de manera más adecuada.

Ejemplo 2.3 Uso del diagrama de Walsh para predecir una geometría

Prediga la forma de la molécula de H_2O con base en un diagrama de Walsh para una molécula XH_2.

Respuesta Se elige un ángulo de enlace intermedio a lo largo del eje horizontal del diagrama XH_2 de la figura 2.37 y se acomodan ocho electrones. La configuración resultante es $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. El orbital $2a_1$ está ocupado, de modo que se espera que una molécula no lineal posea una energía más baja que una lineal.

Autoevaluación 2.3 ¿Se espera que cualquier molécula XH_2, en la cual X denota un átomo de un elemento del periodo 3, sea lineal? Si es así, ¿cuál?

Walsh aplicó su enfoque a otras moléculas además de implementarlo a los compuestos de hidrógeno, pero los diagramas de correlación pronto se vuelven muy complicados. Su enfoque representa un valioso complemento del modelo de RPECV porque rastrea la influencia en la geometría molecular debida a la ocupación de orbitales diseminados sobre la molécula entera y se concentra menos en las repulsiones localizadas entre los pares electrónicos. Los diagramas de correlación como los planteados por Walsh se encuentran con frecuencia en los análisis actuales de las formas de moléculas complejas, y veremos diversos ejemplos en capítulos posteriores. Estos ejemplos ilustran cómo en ocasiones los químicos inorgánicos pueden identificar y ponderar las influencias competitivas si se consideran dos casos extremos (como los de las moléculas XH_2 lineal y de 90°) y luego racionalizar que el estado de una molécula es una conciliación intermedia entre los dos extremos. Sin embargo, todavía no hay un método sencillo para predecir el valor *numérico* de ángulos de enlace incluso en moléculas simples, excepto cuando la forma está gobernada por la simetría.

LECTURAS ADICIONALES

R.J. Gillespie e I. Hargittai, *The RPECV model of molecular geometry*. Prentice Hall (1992). Una excelente introducción a las posturas modernas con respecto a la teoría de RPECV.

R.J. Gillespie y P.L.A. Popelier, *Chemical bonding and molecular geometry: from Lewis to electron densities*. Oxford University Press (2001). Un estudio muy completo de las teorías modernas del enlace químico y la geometría.

T. Albright, *Orbital interactions in chemistry*. Wiley, Nueva York (2005). Este texto comprende la aplicación de la teoría de orbitales moleculares a la química orgánica, organometálica, inorgánica y del estado sólido.

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998). Una mirada a la química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y la formación de enlaces.

K. Bansal, *Molecular structure and orbital theory*. Campus Books International (2000).

J.N. Murrell, S.F.A. Kettle y J.M. Tedder, *The chemical bond*. Wiley, Nueva York (1985).

T. Albright y J.K. Burdett, *Problems en molecular orbital theory*. Oxford University Press (1993).

J.K. Burdett, *An introduction to molecular orbitals*. Oxford University Press (1993).

EJERCICIOS

2.1 Escriba estructuras de Lewis representando a los electrones como puntos para (a) $GeCl_3^-$, (b) FCO_2^-, (c) CO_3^{2-}, (d) $AlCl_4^-$, (e) FNO. Dé ejemplos de los contribuyentes más importantes en aquellos casos donde más de una estructura de resonancia sea importante.

2.2 Construya estructuras de Lewis de las contribuciones típicas de resonancia para (a) ONC^- y (b) NCO^- y asigne las cargas formales a cada átomo. ¿Qué estructura de resonancia es probable que sea la de contribución dominante en cada caso?

2.3 (a) Escriba estructuras de Lewis para las formas resonantes importantes de NO_3^-; (b) asigne las cargas formales; (c) asigne números de oxidación a los átomos, y (d) describa si los números de oxidación o cargas formales son apropiados para:

(i) determinar la estructura resonante de puntos de Lewis predominante entre varias formas resonantes, (ii) determinar la posibilidad de que el nitrógeno se oxide o reduzca y (iii) determinar la carga sobre el átomo de N.

2.4 Escriba estructuras de Lewis para (a) XeF_4, (b) PF_5, (c) BrF_3, (d) $TeCl_4$ y (e) ICl_2^-.

2.5 ¿Qué geometría espera para las especies (a) H_2S, (b) BF_4^-, y (c) NH_4^+?

2.6 ¿Qué geometría espera para las especies (a) SO_3, (b) SO_3^{2-}, y (c) IF_5?

2.7 ¿Qué geometría espera para las especies (a) ClF_3, (b) ICl_4^+, y (c) I_3^-?

2.8 El pentacloruro de fósforo es un sólido iónico compuesto de cationes PCl_4^+ y aniones PCl_6^-, pero el vapor es molecular. ¿Qué geometría tienen los iones en el sólido?

2.9 Use los radios covalentes de la tabla 2.4 para calcular las distancias de enlace en (a) CCl_4 (177 pm), (b) $SiCl_4$ (201 pm), y (c) $GeCl_4$ (210 pm) (los valores entre paréntesis son longitudes de enlace experimentales y se incluyen para fines comparativos).

2.10 Dado que $B(Si{=}O) = 640$ kJ mol^{-1}, demuestre que las consideraciones de la entalpía de enlace predicen que los compuestos de silicio-oxígeno probablemente contengan redes tetraédricas con enlaces sencillos Si—O y no moléculas discretas con enlaces dobles Si=O.

2.11 Las formas comunes de nitrógeno y fósforo son $N_2(g)$ y $P_4(s)$, respectivamente. Explique la diferencia en términos de entalpías de enlaces sencillos y múltiples.

2.12 Use los datos de la tabla 2.5 para calcular la entalpía estándar de la reacción $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$. El valor experimental es -484 kJ mol^{-1}. Explique la diferencia entre los valores estimado y experimental.

2.13 Realice una predicción de las entalpías estándar de las reacciones

(a) $S_2^{2-}(g) + \frac{1}{4}S_8(g) \rightarrow S_4^{2-}(g)$

(b) $O_2^{2-}(g) + O_2(g) \rightarrow O_4^{2-}(g)$

para lo cual utilice datos de la entalpía media de enlace. Asuma que la especie desconocida O_4^{2-} consta de una cadena con enlaces sencillos análoga al S_4^{2-}.

2.14 Cuatro elementos arbitrariamente designados como A, B, C y D tienen electronegatividades 3.8, 3.3, 2.8 y 1.3, respectivamente. Coloque los compuestos AB, AD y AC en orden creciente de carácter covalente.

2.15 Use el triángulo de Ketelaar de la figura 2.2 y los valores de electronegatividad de la tabla 1.8 para predecir qué tipo de enlace es probable que domine en (a) BCl_3, (b) KCl y (c) BeO.

2.16 Use los diagramas de orbitales moleculares para determinar el número de electrones no apareados en (a) O_2^-, (b) O_2^-, (c) BN y (d) NO^-.

2.17 Use la figura 2.17 para escribir las configuraciones electrónicas de (a) Be_2, (b) B_2, (c) C_2^- y (d) F_2^+, y esboce la forma del HOMO en cada caso.

2.18 Determine los órdenes de enlace en (a) S_2, (b) Cl_2 y (c) NO^- a partir de las configuraciones de sus orbitales moleculares y compare los valores con los órdenes de enlace determinados a partir de las estructuras de Lewis (NO tiene orbitales como los de O_2).

2.19 ¿Cuáles cambios se esperan en el orden de enlace y la distancia de enlace que acompañan los siguientes procesos de ionización?

(a) $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$, (b) $N_2 + e^- \rightarrow N_2^-$, (c) $NO \rightarrow NO^+ + e^-$.

2.20 (a) ¿Cuántas combinaciones independientes son posibles para cuatro orbitales 1s? (b) Dibuje imágenes de las combinaciones lineales de los orbitales H1*s* para una hipotética molécula de H_4 lineal. (c) Con base en una consideración del número de interacciones de no enlace y antienlace, disponga a esos orbitales moleculares en orden creciente de energía.

2.21 (a) Construya la forma de cada orbital molecular en $[HHeH]^{2+}$ lineal usando como orbitales atómicos base los orbitales 1*s* de cada átomo y considerando las superficies nodales sucesivas; (b) disponga los OM en orden de energía creciente; (c) indique la población de electrones de los OM, y (d) ¿debe $[HHeH]^{2+}$ ser estable de manera aislada o en solución? Explique su razonamiento.

2.22 Con base en el análisis de OM de NH_3 en el texto, determine el orden de enlace NH promedio en NH_3 mediante el calculo del número neto de enlaces y dividiendo entre el número de grupos NH.

2.23 De las energías relativas de los orbitales atómicos y moleculares planteados en la figura 2.31, describa el carácter como principalmente F o principalmente S para los orbitales forntera *e* (HOMO) y 2*t* (LUMO) en el SF_6. Explique su razonamiento.

2.24 Clasifique las especies hipotéticas (a) H_4^{2+} cuadrada, y (b) O_3^{2-} angular como precisa o deficiente en electrones. Explique su respuesta y decida si es probable que exista alguna de ellas.

2.25 Identifique: (a) la molécula de hidrógeno-nitrógeno o el fragmento molecular que sea isolobal con CH_3^-, (b) la molécula hidrógeno-boro o el fragmento molecular que sea isolobal con un átomo de O y (c) una especie con contenido de nitrógeno que sea isolobal con $[Mn(CO)_5]^-$.

PROBLEMAS

2.1 Utilice los conceptos del capítulo 1, en particular los efectos de la penetración y el apantallamiento en la función de onda radial, para explicar la variación de los radios covalentes de enlace sencillo en relación a su posición en la tabla periódica.

2.2 Desarrolle un argumento basado en entalpías de enlace para la importancia de los enlaces SiO en sustancias comunes en la corteza terrestre, las cuales se prefieren a enlaces SiSi o SiH. ¿Cómo y por qué el comportamiento del silicio difiere del comportamiento del carbono?

2.3 El triángulo de van Arkel-Ketelaar se ha utilizado desde el decenio de 1940. En 1994, Gordon Sproul llevó a cabo un tratamiento cuantitativo del triángulo (*J. Phys. Chem.*, 1944, **98**, 6699). ¿Cuántas escalas de electronegatividad y cuántos compuestos investigó Sproul? ¿Qué criterios se siguieron para seleccionar compuestos para el estudio? ¿Cuáles dos escalas de electronegatividad dan la mejor separación entre áreas del triángulo? Finalmente ¿cuáles son las bases teóricas de esas dos escalas?

2.4 Cuando un átomo de He absorbe un fotón para formar la configuración excitada $1s^1 2s^1$ (aquí llamada He*), se forma un enlace débil con otro átomo de He para dar la molécula diatómica de HeHe*. Construya una descripción basada en la teoría de orbitales moleculares del enlace para esta especie.

2.5 Construya un diagrama del nivel energético de los orbitales moleculares aproximado para una forma plana hipotética del NH_3. Puede consultar el *apéndice* 4 para determinar la forma de los orbitales apropiados en el átomo central de N y en el triángulo de átomos de H_3. Con base en una consideración de los niveles de energía atómica, coloque los orbitales a cada lado de un diagrama de nivel energético de los orbitales moleculares. Luego haga uso de su juicio acerca del *efecto de las interacciones de enlace y antienlace y de las energías de* los orbitales originales para construir los niveles de energía de los orbitales moleculares en el centro de su diagrama. Trace líneas que indiquen las contribuciones de los orbitales atómicos para cada orbital molecular. Los datos referentes al nivel de energía de los orbitales atómicos son H1*s* = −13.6 eV, N2*s* = −26.0 eV, N2*p* = −13.4 eV.

2.6 (a) Use un programa del método extendido de Hückel de orbitales moleculares o de los datos de entrada y salida de un programa de cómputo proporcionado por su instructor para construir un diagrama del nivel energético de los orbitales moleculares con el objeto de correlacionar las energías de los OM (de la salida de datos) y de los OA (de la entrada de datos) e indique el orden y la ocupación de los OM (como en la figura 2.17) para una de las siguientes moléculas: HF (distancia de enlace 92 pm), HCl (127 pm) o CS (153 pm), y (b) utilice la salida de datos para esbozar la forma de los orbitales ocupados, y muestre los signos de los lóbulos de los orbitales atómicos mediante sombreado y sus amplitudes por medio del tamaño del orbital.

2.7 Realice un cálculo mediante el método extendido de Hückel de orbitales moleculares para el H_3 utilizando la energía H dada en el problema 2.4 y las distancias H—H en el NH_3 (longitud N—H 102 pm y ángulo de enlace HNH 107°) y luego lleve a cabo el mismo tipo de cálculo para el NH_3. Utilice los datos de la energía para N2*s* y los orbitales N2*p* del problema 2.4. De los datos de salida, grafique los niveles de energía de los orbitales moleculares con las designaciones de simetría apropiadas y correlaciónelos con los orbitales del N y los orbitales del H_3 de las simetrías apropiadas. Compare los resultados de este cálculo con la descripción cualitativa del problema 2.4.

2.8 Asigne las líneas en el espectro fotoelectrónico UV del CO mostrado en la figura 2.38 y prediga la apariencia del espectro fotoelectrónico UV de la *molécula de SO (véase la sección 6.8).*

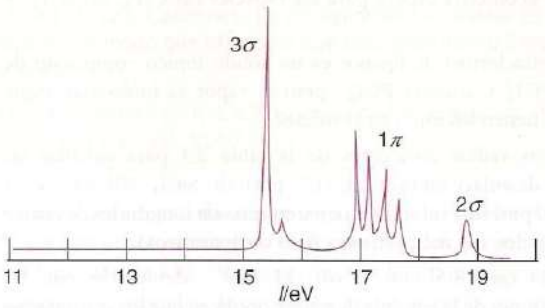


Figura 2.38 Espectro fotoelectrónico ultravioleta del CO usando radiación de 21 eV.

La estructura de los sólidos simples

3

Para estudiar muchos de los materiales inorgánicos importantes, como aleaciones, sales metálicas simples, pigmentos inorgánicos, materiales nanoestructurados, zeolitas y superconductores de alta temperatura, es crucial un entendimiento de la química de los compuestos en estado sólido. En este capítulo examinaremos las estructuras adoptadas por los átomos e iones en sólidos simples y analizaremos por qué un arreglo puede preferirse a otro. Comenzaremos con el modelo más simple, en el cual los átomos están representados por esferas sólidas y la estructura del sólido es el resultado de apilar lo más densamente posible esas esferas unas junto a otras. Este arreglo *compacto* proporciona una buena descripción de muchos metales y aleaciones y es un punto de partida útil para analizar numerosos sólidos iónicos. Estas estructuras sólidas simples pueden considerarse entonces como los bloques para la construcción de materiales inorgánicos más complejos. La inclusión del carácter covalente parcial en la formación de enlaces influye en la elección de la estructura y, por consiguiente, las tendencias en el tipo estructural adoptado pueden correlacionarse con las electronegatividades de los átomos constituyentes. En este capítulo también describiremos algunas de las consideraciones energéticas que pueden emplearse para racionalizar las tendencias en la estructura y la reactividad. Tales argumentos también sistematizan el estudio de las estabilidades y solubilidades térmicas de sólidos iónicos formados por los elementos de los grupos 1 y 2. Finalmente, analizaremos las estructuras electrónicas de los materiales en términos de una extensión de la teoría de orbitales moleculares para los arreglos casi infinitos de los átomos que se encuentran en los sólidos. La clasificación de los sólidos inorgánicos como conductores, semiconductores y aislantes se describe en términos de esta teoría.

La mayoría de los compuestos inorgánicos se presentan como sólidos e incluyen los arreglos ordenados de átomos, iones o moléculas. Unos de los sólidos más simples son los metales, cuyas estructuras pueden describirse en términos de arreglos regulares que saturan el espacio con átomos metálicos. Estos centros metálicos interactúan a través del **enlace metálico** y de un tipo de enlace que puede describirse de dos formas similares. Una de las perspectivas sostiene que en los metales el enlace se presenta cuando cada átomo cede uno o más electrones hacia un "mar" común. La fuerza del enlace proviene de las atracciones combinadas entre todos estos electrones que se mueven con libertad y de los cationes resultantes. Una noción alternativa es que los metales son, efectivamente, enormes moléculas con múltiples orbitales atómicos que interactúan para producir orbitales moleculares que se extienden a través de la muestra. Las propiedades familiares de los metales se basan en este tipo de enlace y en la deslocalización electrónica a través del sólido. De esta manera, los metales son maleables y dúctiles porque los electrones pueden ajustarse con rapidez a la reubicación de los núcleos de los átomos metálicos, sin direccionalidad en el enlace, y son brillantes porque los electrones pueden responder de una manera casi libre a una onda incidental de radiación electromagnética y reflejarla. El enlace metálico es característico de elementos con energías de ionización bajas, como los que se ubican a la izquierda en la tabla periódica, a través del bloque *d* y en la parte del bloque *p* cercano al bloque *d*. La mayoría de los elementos son metales, y el enlace metálico también se presenta en muchos otros compuestos sólidos, en especial los óxidos y los sulfuros de los metales del bloque *d*.

En el **enlace iónico,** los iones de diferentes elementos se unen en arreglos rígidos y simétricos como resultado de la atracción entre sus cargas opuestas. El enlace iónico también depende de la pérdida y ganancia de electrones, de modo que suele encontrarse en compuestos de metales con elementos electronegativos; sin embargo, hay muchas excepciones: no todos los compuestos de los metales son iónicos y algunos compuestos de los no metales (como el nitrato de

Descripción de las estructuras de los sólidos

3.1 Celdas unitarias y descripción de estructuras cristalinas
3.2 Empaquetamiento de esferas
3.3 Huecos en estructuras compactas

Estructuras de metales y aleaciones

3.4 Politipismo
3.5 Estructuras no compactas
3.6 Polimorfismo de metales
3.7 Radios atómicos metálicos
3.8 Aleaciones

Sólidos iónicos

3.9 Estructuras características de los sólidos iónicos
3.10 Racionalización de estructuras

Consideraciones energéticas del enlace iónico

3.11 Entalpía de red y ciclo de Born-Haber
3.12 Cálculo de entalpías de red
3.13 Comparación entre los valores experimentales y teóricos de la entalpía de red
3.14 Ecuación de Kapustinskii
3.15 Consecuencias de las entalpías de red

Estructuras electrónicas de sólidos

3.16 Conductividades de sólidos inorgánicos
3.17 Bandas formadas mediante traslapo orbital
3.18 Semiconducción

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS
INFORMACIÓN ADICIONAL 3.1

amonio) contienen rasgos de enlace iónico, así como interacciones covalentes. Éstos son también materiales que exhiben características de enlace tanto iónico como metálico.

Los enlaces tanto iónicos como metálicos son no direccionales, de modo que las estructuras donde se presentan estos tipos de enlace se comprenden mejor en términos de modelos de llenado de espacio donde se maximiza, por ejemplo, el número y la fuerza de las interacciones culómbicas entre los iones. Los arreglos regulares de átomos, iones o moléculas en sólidos que producen estas estructuras se representan mejor en términos de unidades de repetición que se generan como resultado de los eficientes métodos de llenado de espacio.

Descripción de las estructuras de los sólidos

El arreglo de átomos o iones en estructuras sólidas simples puede representarse a menudo mediante diferentes arreglos de esferas sólidas. Las esferas utilizadas para describir sólidos metálicos representan átomos neutros porque cada catión está aún rodeado de su abundante complemento electrónico. Las esferas empleadas para describir sólidos iónicos representan cationes y aniones porque ha habido una transferencia neta de electrones de un tipo de átomo al otro.

3.1 Celdas unitarias y descripción de estructuras cristalinas

Puede considerarse que el cristal de un elemento o compuesto se construye a base de elementos estructurales que se repiten con regularidad, los cuales pueden ser átomos, moléculas o iones. La *red cristalina* es el patrón formado por los puntos de red y se utiliza para representar las posiciones de esos elementos estructurales que se repiten.

(a) Red y celdas unitarias

Punto clave: La celda unitaria es una subdivisión de un cristal que, cuando se apila sin rotación o reflexión, reproduce al cristal.

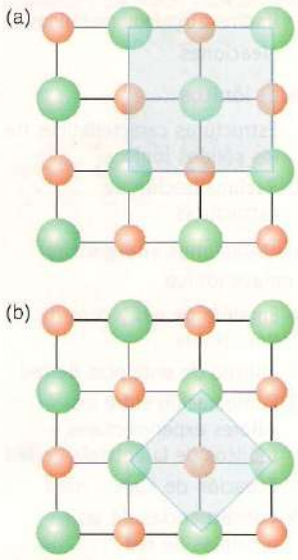


Figura 3.1 Sólido bidimensional y dos selecciones de una celda unitaria. El cristal completo se reproduce por medio de desplazamientos traslacionales de cualquiera de las celdas unitarias, pero generalmente (b) se prefiere sobre (a) porque es más pequeña.

De manera más formal, una **red** es un arreglo tridimensional infinito de puntos, los **puntos de red**, cada uno de los cuales se encuentra rodeado de una manera idéntica por puntos vecinos que definen la estructura básica que se repite en un cristal. En algunos casos, la unidad estructural puede centrarse en un punto de red, pero esto no es necesario. La **estructura cristalina** se obtiene al asociar una o más unidades estructurales idénticas (como las moléculas o los iones) con cada punto de la red.

Una **celda unitaria** del cristal es una región imaginaria paralelo-delimitada (un *paralelepípedo*) a partir de la cual es posible construir el cristal completo con sólo realizar desplazamientos traslacionales; las celdas unitarias así generadas se ajustan perfectamente unas a otras sin dejar espacio excluido. Los ángulos (α, β, γ) y las aristas (a, b, c) utilizados para definir el tamaño y la forma de la celda unitaria constituyen los **parámetros de la celda unitaria** (*parámetros de red*); por convención, el ángulo entre a y b es γ, entre b y c es α, y entre a y c es β. Las celdas unitarias pueden elegirse de entre una diversidad de formas, pero por lo general se prefiere la celda más pequeña que exhiba la mayor simetría. Por consiguiente, dentro del patrón bidimensional de la figura 3.1 pueden elegirse diferentes celdas unitarias, cada una de las cuales puede trasladarse para repetir exactamente su contenido. En esta figura se muestran dos posibles elecciones para la unidad que se repite, aunque se prefiere (b) sobre de (a) porque posee la mitad del área. La relación entre los parámetros de red en tres dimensiones como resultado de la simetría de la estructura da lugar a siete **sistemas cristalinos** (tabla 3.1 y figura 3.2).

Una celda unitaria **cúbica simple**[1] posee un solo punto de red en la celda unitaria (figura 3.3). Otros tipos de red más complejos son la **centrada en el cuerpo** y la **centrada en las caras,** con dos y cuatro puntos de red en la celda unitaria, respectivamente, y simetría traslacional adicional más allá de la correspondiente a la celda unitaria (figuras. 3.4 y 3.5). La simetría traslacional adicional en la red cúbica centrada en el cuerpo (bcc por sus siglas en inglés), equivalente al desplazamiento $(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$ del origen de la celda unitaria ubicado en (0, 0, 0) produce un punto de red en el centro de la celda unitaria; nótese que los alrededores de cada punto de red son idénticos y consisten de otros ocho puntos de red en los vértices de un cubo. En ocasiones las redes centradas se prefieren a las simples (aunque siempre es posible usar una red cúbica simple para cualquier estructura) porque con ellas toda la simetría estructural esencial de la celda se hace evidente.

[1] *N. del R. T.*: A esta celda algunos autores la denominan "cúbica primitiva".

Tabla 3.1 Los siete sistemas cristalinos

Sistema	Relaciones entre parámetros de red		Celda unitaria definida por	Simetrías esenciales
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$a\ b\ c\ \alpha\beta\gamma$	Ninguna
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \gamma \neq 90°\ \beta = 90°$	$a\ b\ c\ \beta$	Un eje de rotación doble o un plano especular
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a\ b\ c$	Tres ejes dobles perpendiculares o tres planos especulares
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$		Un eje de rotación triple
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a\ c$	Un eje de rotación cuádruple
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\gamma = 120°$	$a\ c$	Un eje de rotación séxtuple
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a	Cuatro ejes de rotación triples en disposición tetraédrica

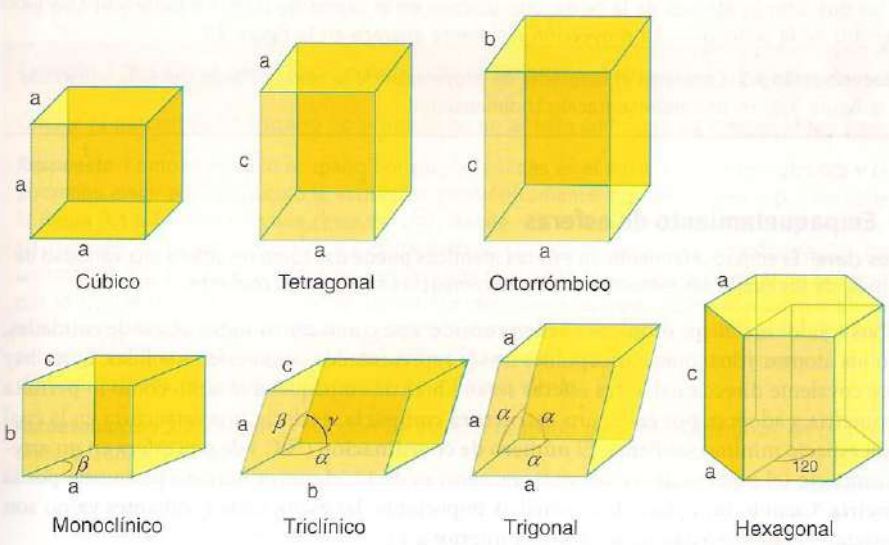


Figura 3.2 Los siete sistemas cristalinos.

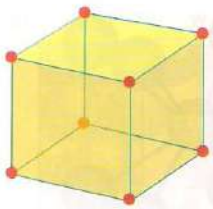


Figura 3.3 Puntos de red que describen la simetría traslacional de una celda unitaria cúbica simple.

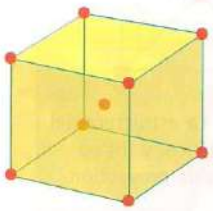


Figura 3.4 Puntos de red que describen la simetría traslacional de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

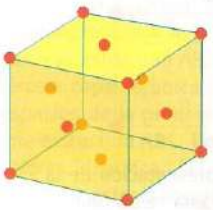


Figura 3.5 Puntos de red que describen la simetría traslacional de una celda unitaria cúbica centrada en las caras.

(b) Coordenadas atómicas fraccionarias y proyecciones

Punto clave: Las estructuras pueden trazarse en una proyección que denote las posiciones de los átomos usando coordenadas fraccionarias.

La posición de un átomo en una celda unitaria suele describirse en términos de las **coordenadas fraccionarias**, es decir, coordenadas expresadas como una fracción de la longitud de una arista de la celda unitaria. En consecuencia, la posición de un átomo localizado en xa paralela a a, yb paralela a b, y zc paralela a c se denota como (x, y, z), con $0 \leq x, y, z \leq 1$.

A menudo, las representaciones tridimensionales de las estructuras complejas son difíciles de dibujar y de interpretar. Un método más claro y rápido para representar estructuras tridimensionales consiste en dibujar la estructura como una proyección donde se aprecie una de las caras de la celda unitaria mirándola desde arriba, siguiendo por lo general a uno de sus ejes. Las posiciones de los átomos relativas al plano de proyección (la cara superior) se denotan mediante la coordenada fraccionaria a la que se ubican por encima del plano de la base (la cara sobre la cual descansa la celda) y se escriben a continuación del símbolo que define al átomo en la proyección (en este texto se representarán como círculos). Si dos átomos se ubican uno arriba del otro, ambas coordenadas fraccionarias se anotarán entre paréntesis. Por ejemplo, la estructura

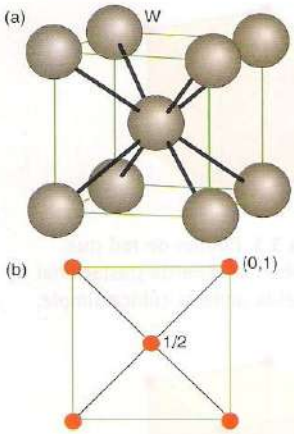


Figura 3.6 (a) La estructura del tungsteno metálico, y (b) su representación de proyección.

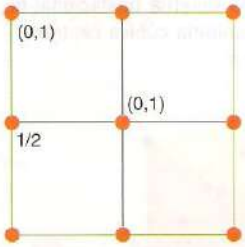


Figura 3.7 Representación de la proyección de una celda unitaria fcc.

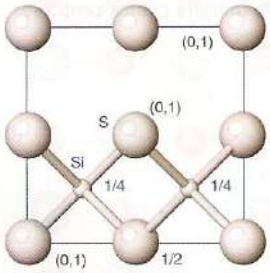


Figura 3.8 Estructura del sulfuro de silicio (SiS_2).

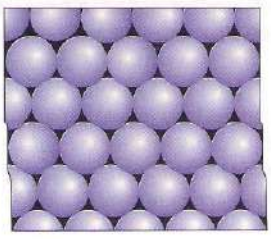


Figura 3.9 Capa compacta de esferas sólidas.

centrada en el cuerpo del tungsteno metálico, mostrada en tres dimensiones en la figura 3.6a, se representa en proyección en la figura 3.6b.[2]

Ejemplo 3.1 Trazo de una estructura en proyección

Convierta la red cúbica centrada en las caras que se muestra en la figura 3.5 en un diagrama de proyección.

Respuesta Las caras de la celda unitaria cúbica son cuadradas, de modo que el diagrama de proyección visto desde arriba de la celda unitaria será también cuadrado. Hay un punto de la red —esto es, un átomo— en cada vértice de la celda unitaria, de manera que a los puntos en los vértices de la proyección cuadrada se les asignará como (0,1) —porque cada uno de ellos representa dos átomos ubicados uno en la cara de la base y otro en la superior—. En cada cara vertical (las cuatro que unen la cara de la base y la cara superior) existe un punto de la red —otro átomo— que se proyecta en la coordenada fraccionaria $\frac{1}{2}$ de cada arista del cuadrado de la proyección. Finalmente, tanto la cara de la base como la superior de la celda unitaria poseen un punto de red que se proyecta como dos puntos (para otros tantos átomos) en la parte central del cuadrado en 0 y 1, respectivamente, de modo que al final se coloca un punto en el centro del cuadrado y se le asigna también como (0,1) —lo que especifica la presencia de los dos últimos átomos de la celda, uno ubicado en el centro de la cara inferior y el otro en el centro de la superior—. La proyección resultante aparece en la figura 3.7.

Autoevaluación 3.1 Convierta el diagrama de proyección de la celda unitaria del SiS_2, mostrada en la figura 3.8, en una representación tridimensional.

3.2 Empaquetamiento de esferas

Puntos clave: El empaquetamiento de esferas idénticas puede dar como resultado una variedad de politipos, de los cuales las estructuras cúbicas compactas son las más comunes.

Muchos sólidos metálicos e iónicos pueden considerarse como constituidos a base de entidades, como los átomos y los iones, susceptibles de ser representados como esferas sólidas. Si no hay enlace covalente direccional, estas esferas serán libres de empaquetarse tanto como lo permita la geometría y adoptar, por ende, una **estructura compacta**, es decir, una estructura en la cual hay un espacio mínimo sin llenar. El **número de coordinación** (N.C.) de una esfera en un arreglo compacto (el *número de vecinos más cercanos*) es de 12, el mayor número permitido por la geometría. Cuando un enlace direccional es importante, las estructuras resultantes ya no son compactas y el número de coordinación es inferior a 12.

Considérese primero una capa simple de esferas idénticas (figura 3.9). El mayor número de vecinos inmediatos es de 6 y hay una sola forma de construir esta capa compacta.[3] Una segunda capa compacta de esferas se forma al colocar esferas en los espacios entre las esferas de la primera capa (nótese que sólo la mitad de los espacios de la capa original van a ser ocupados, ya que no es posible colocar esferas en todos ellos). La tercera capa compacta puede ubicarse en cualquiera de dos formas y, por consiguiente, dar origen a uno de dos **politipos**, o estructuras que son iguales en dos dimensiones (en este caso, en los planos) pero diferentes en la tercera. Más adelante veremos que pueden formarse muchos politipos distintos, si bien los descritos aquí son dos casos especiales muy importantes.

[2] *N. del R. T.*: Advierta que las asignaciones de las coordenadas atómicas fraccionarias se realizan siempre tomando en consideración qué tan "arriba" de la cara de la base se ubican los átomos con respecto a la distancia que la separa de la cara superior; así por ejemplo, a un átomo ubicado a la mitad entre estas dos caras se le asignará una coordenada fraccionaria de $\frac{1}{2}$ (sobre esta asignación decimos que *el punto se proyecta en la coordenada fraccionaria* $\frac{1}{2}$). Similarmente, uno que se ubique en la cara superior tendrá una coordenada fraccionaria de 1, mientras que uno ubicado en la cara inferior poseerá una coordenada fraccionaria de 0.

[3] Una buena forma de demostrarse esto a sí mismo consiste en tomar un número de monedas idénticas y deslizarlas sobre una superficie plana; el arreglo más eficaz para cubrir el área es con seis monedas alrededor de cada moneda. Este modelado simple puede extenderse a tres dimensiones utilizando cualquier colección de objetos esféricos idénticos, como pelotas o naranjas.

En un politipo, las esferas de la tercera capa se ubican directamente arriba de las esferas de la primera. Este patrón ABAB... de capas, donde A denota capas que tienen esferas directamente arriba de las otras (y lo mismo acontece para B), da una estructura con una celda unitaria hexagonal y, por lo tanto, se dice que es **hexagonalmente compacta** (hcp por sus siglas en inglés, figuras. 3.10a y 3.11). En el segundo politipo, las esferas de la tercera capa se colocan arriba de los espacios de la primera. La segunda capa cubre la mitad de los huecos de la primera y la tercera capa se sitúa arriba de los huecos restantes. Este arreglo da como resultado un patrón ABCABC..., donde C denota una capa cuyas esferas no están directamente arriba de las de las posiciones de la capa A o B (pero estarán directamente arriba de otra capa de tipo C). Este patrón corresponde a una estructura con una celda unitaria cúbica y se le denomina **cúbica compacta** (ccp por sus siglas en inglés, figuras. 3.10b y 3.12). Debido a que cada celda unitaria ccp tiene una esfera en cada vértice y otra en el centro de cada cara, en ocasiones la celda unitaria ccp recibe el nombre de **cúbica centrada en las caras** (fcc, por sus siglas en inglés).[4]

El espacio no ocupado en una estructura compacta llega hasta un 26% del volumen total (véase el ejemplo 3.2); sin embargo, en un sólido real, este espacio desocupado no está vacío porque la densidad electrónica no termina tan abruptamente como lo sugiere el modelo de esferas sólidas. El tipo y la distribución de los huecos son importantes porque muchas estructuras, incluidas las de algunas aleaciones y muchos compuestos iónicos, pueden considerarse formadas como una extrapolación del arreglo compacto, en el cual los átomos o iones adicionales ocupan todos los huecos o algunos de ellos.

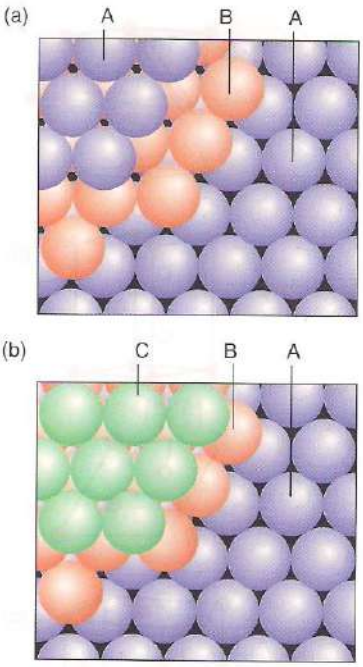


Figura 3.10 Formación de dos politipos compactos. (a) La tercera capa reproduce a la primera para dar una estructura ABA. (b) La tercera capa se ubica arriba de los espacios de la primera capa y da una estructura ABC. Los distintos colores identifican las diferentes capas de esferas idénticas.

Ejemplo 3.2 Cálculo del espacio no ocupado en un arreglo compacto

Calcule el porcentaje de espacio no ocupado en un arreglo compacto de esferas idénticas.

Respuesta Como el espacio ocupado por esferas sólidas es el mismo en los arreglos ccp y hcp, podemos elegir para el cálculo la estructura geométricamente más sencilla, la ccp. Considérese la figura 3.13. La arista de una celda es $\sqrt{8}r$, donde r es el radio de cada esfera, de modo que su volumen es $(\sqrt{8}r)^3 = (\sqrt{8})^3 r^3$. La celda unitaria contiene $\frac{1}{8}$ de esfera en cada vértice (para un total de $8 \times \frac{1}{8} = 1$) y la mitad de una en cada una de las caras (para un total de $6 \times \frac{1}{2} = 3$), por lo que el total de esferas entre ambas contribuciones es de 4. Como el volumen de cada esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$, el volumen total ocupado por las esferas mismas es de $4(\frac{4}{3}\pi r^3)$. La fracción ocupada es entonces $4(\frac{4}{3}\pi r^3) / ((\sqrt{8})^3 r^3) = (\frac{16}{3})\pi/(\sqrt{8})^3 = 0.740$. Por consiguiente, la fracción no ocupada es 0.260, correspondiente a 26 por ciento.

Autoevaluación 3.2 Calcule la fracción de espacio ocupado por esferas idénticas en una celda unitaria cúbica simple.

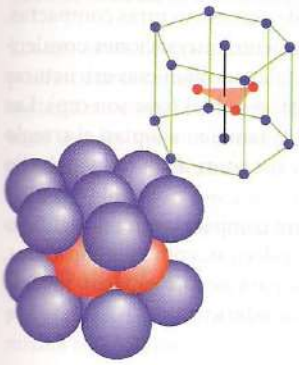


Figura 3.11 Celda unitaria hexagonal compacta (hcp) del politipo ABAB... Los colores de las esferas corresponden a las capas de la figura 3.10a.

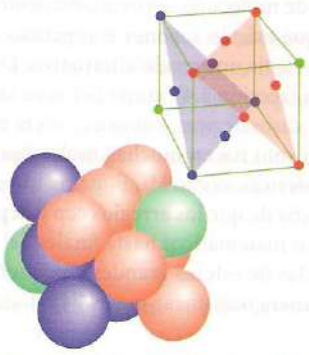


Figura 3.12 Celda unitaria cúbica compacta (fcc) del politipo ABC... Los colores de las esferas corresponden a las capas de la figura 3.10b.

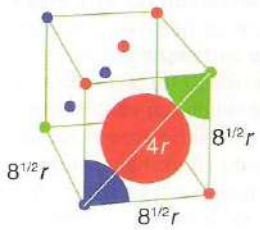


Figura 3.13 Dimensiones involucradas en el cálculo del factor de empaquetamiento en un arreglo compacto de esferas idénticas de radio r.

[4] Las descripciones ccp y fcc se utilizan a menudo de manera intercambiable, aunque ccp se refiere estrictamente a arreglos compactos, mientras que fcc alude al tipo de red de la representación común de la ccp. A lo largo del texto, se utilizará el término ccp para describir a este tipo de arreglo compacto, y se representará como una celda unitaria cúbica, con el tipo de red fcc, si esta representación resulta más fácil de visualizar.

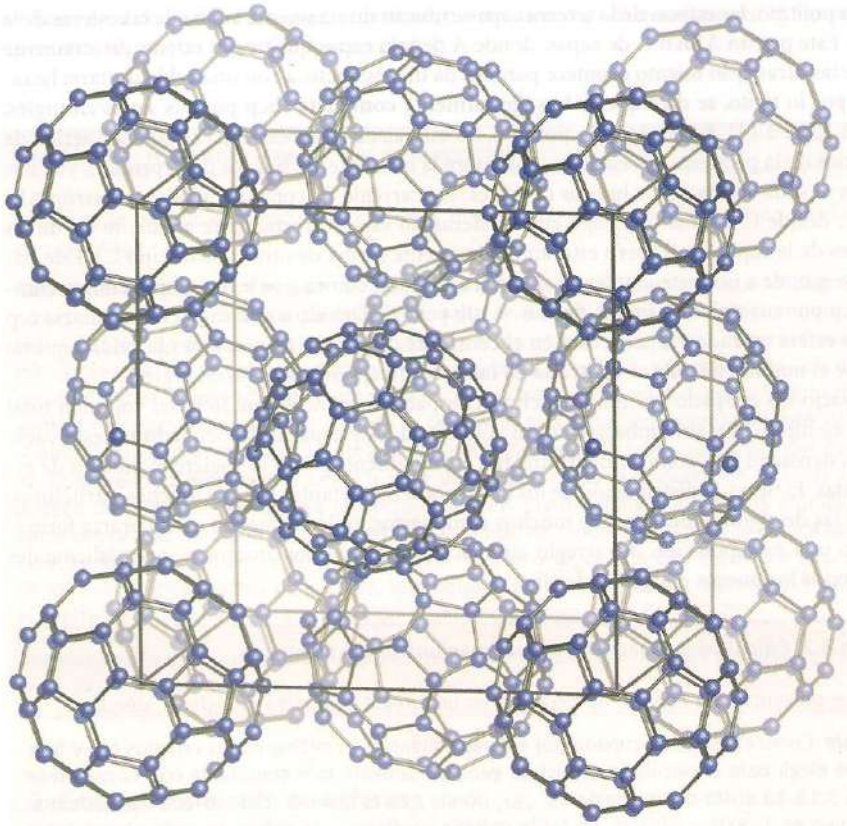


Figura 3.14 Estructura del sólido C_{60}.

Los arreglos ccp y hcp constituyen las formas simples más eficaces para llenar el espacio con esferas idénticas. Ambos arreglos difieren únicamente en la secuencia de apilamiento de las capas compactas y pueden formar otras secuencias, más complejas, mediante la ubicación de los planos sucesivos en diferentes posiciones en relación con sus planos vecinos (sección 3.4). Es probable que cualquier conjunto de átomos, como los de la perspectiva simple que ofrece un metal o la de moléculas aproximadamente esféricas adopten una de esas estructuras compactas, a menos que existan razones energéticas adicionales —específicamente interacciones covalentes— para elegir un arreglo alternativo. De hecho, numerosos metales adoptan esas estructuras compactas (sección 3.4), como lo hacen las formas sólidas de los gases nobles (que son ccp). Las moléculas casi esféricas, como C_{60}, en el estado sólido (figura 3.14) también adoptan el arreglo ccp y lo mismo hacen muchas moléculas pequeñas que rotan en sus sitios de la red y por ello parecen esféricas, como H_2, F_2 y una forma de oxígeno sólido, O_2.

La prueba de que los arreglos ccp y hcp son los más eficaces para compactar esferas idénticas escapó a los matemáticos hasta finales del siglo xx. Las formas no esféricas, como los elipsoides, y las mezclas de esferas grandes y pequeñas pueden compactarse para ocupar espacio, incluso de una manera más eficaz que el 74% logrado por la compactación esférica.

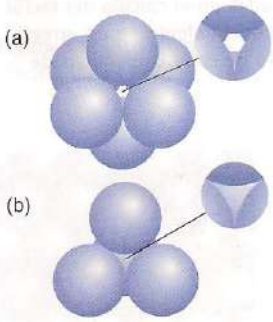


Figura 3.15 (a) Un hueco octaédrico y (b) un hueco tetraédrico formado en un arreglo de esferas empacadas.

3.3 Huecos en estructuras compactas

Puntos clave: Las estructuras de muchos sólidos pueden analizarse en términos de los arreglos compactos de un tipo de átomo en el cual los huecos tetraédricos u octaédricos son ocupados por otros átomos o iones. La proporción de esferas/huecos octaédricos/huecos tetraédricos en una estructura compacta es 1:1:2.

La característica de una estructura compacta que permite extender el concepto para describir estructuras más complicadas que los metales elementales es la existencia de dos tipos de **hueco**, o espacio sin ocupar entre las esferas. Un **hueco octaédrico** se ubica entre dos triángulos planares de esferas en capas contiguas (figura 3.15a). Para un cristal que consiste de N esferas en una

estructura compacta, hay N huecos octaédricos. En la figura 3.16 se muestra la distribución de esos huecos en una celda hcp. Esta ilustración también muestra que el hueco tiene simetría octaédrica local en el sentido de que está rodeado por seis esferas vecinas con sus centros en los vértices de un octaedro. Si cada esfera sólida tiene un radio r, cada hueco octaédrico podrá acomodar otra esfera sólida con un radio no mayor a $0.414r$ si las esferas compactas permanecen en contacto.

Ejemplo 3.3 Cálculo del tamaño de un hueco octaédrico

Calcule el radio máximo de una esfera que puede acomodarse en un hueco octaédrico dentro de un sólido compacto compuesto de esferas con radio r.

Respuesta En la figura 3.17a se muestra la estructura de un hueco con las esferas superiores eliminadas. Si el radio de una esfera es r y el del hueco es r_h, del teorema de Pitágoras se infiere que $(r + r_h)^2 + (r + r_h)^2 = (2r)^2$ y, por consiguiente, que $(r + r_h)^2 = 2r^2$, lo cual implica que $r + r_h = \sqrt{2}\, r$, es decir, $r_h = (\sqrt{2} - 1)r = 0.414r$. Nótese que éste es el tamaño máximo mientras las esferas empacadas se mantengan en contacto; si se permite que las esferas se separen ligeramente mientras mantienen sus posiciones relativas, el hueco podrá dar cabida a una esfera más grande.

Autoevaluación 3.3 Demuestre que el radio máximo de una esfera que puede ajustarse a un hueco tetraédrico (véase más adelante) es $r_h = 0.225r$; base su cálculo en la figura 3.17b.

Un **hueco tetraédrico**, T, figura 3.15b, se forma con un triángulo plano de esferas en contacto coronadas por una esfera simple que se sitúa en el espacio entre ellas. Los huecos tetraédricos de cualquier sólido compacto pueden dividirse en dos conjuntos: en uno el ápice del tetraedro está dirigido hacia arriba (T) y en el otro el ápice apunta hacia abajo (T'). En un arreglo de N esferas empacadas hay N huecos tetraédricos de cada conjunto y $2N$ huecos tetraédricos en total. En una estructura compacta de esferas de radio r, un hueco tetraédrico puede acomodar otra esfera sólida de radio no mayor a $0.225r$ (*véase* la autoevaluación 3.3). En la figura 3.18 se muestra la ubicación de los huecos tetraédricos y las cuatro esferas vecinas para un hueco en una red hcp. Los huecos tetraédricos individuales en las estructuras ccp y hcp son idénticos (porque ambas poseen de dos capas compactas vecinas), pero en el arreglo hcp los huecos T y T' comparten una cara tetraédrica común y se encuentran tan juntos que nunca pueden ser ocupados de manera simultánea.

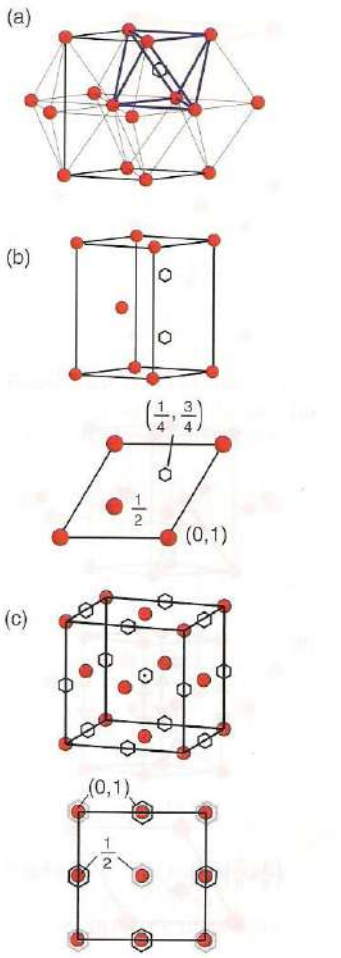


Figura 3.16 (a) Ubicaciones de los huecos octaédricos relativos a los átomos dispuestos en una red compacta. (b) Ubicación (representada por un hexágono) de los dos huecos octaédricos en la celda unitaria hcp. (c) Ubicaciones (representadas por hexágonos) de los huecos octaédricos en la celda unitaria ccp.

Estructuras de metales y aleaciones

Los estudios de difracción de rayos X (sección 6.1) revelan que muchos elementos metálicos poseen estructuras compactas, lo cual indica que los enlaces entre los átomos tienen poco carácter direccional covalente (tabla 3.2 y figura 3.19). Una consecuencia de este empaquetamiento es que los metales presentan a menudo altas densidades porque la mayor parte de la masa se condensa en el volumen más pequeño posible. De hecho, los elementos ubicados en la parte baja del bloque *d*, cerca del iridio y el osmio, incluyen a los sólidos más densos conocidos en condiciones normales de temperatura y presión.

3.4 Politipismo

Punto clave: Los politipos complejos, diferentes arreglos estructurales tridimensionales con la misma estequiometría, se observan en ocasiones para estructuras compactas.

El que un metal adopte uno de los politipos compactos comunes, hcp o ccp, depende de los detalles de la estructura electrónica de sus átomos, del grado de interacción entre segundos vecinos cercanos, y de los efectos residuales de cierto carácter direccional en sus enlaces. En realidad, una estructura compacta no necesita ser de los politipos ABAB... o ABCABC... y, de hecho, puede presentarse una gama infinita de politipos compactos, ya que los planos de átomos pueden apilarse en una secuencia más compleja de capas A, B, C o incluso en una secuencia casi

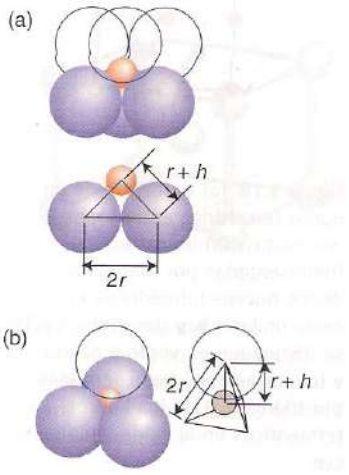


Figura 3.17 Distancias utilizadas para calcular el tamaño de (a) un hueco octaédrico, y (b) un hueco tetraédrico.

Tabla 3.2 Estructuras cristalinas adoptadas por los metales en condiciones normales

Estructura cristalina	Elemento
Hexagonal compacta (hcp)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Cúbica compacta (ccp)	Ag, Al, Au, Ca, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, metales alcalinos
Cúbica simple (sc)	Po

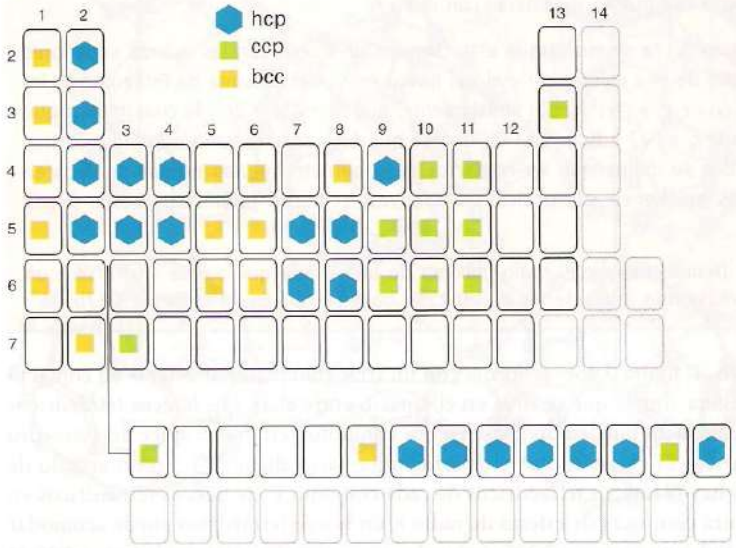


Figura 3.19 Estructuras de los elementos metálicos a temperatura ambiente. Los elementos con estructuras más complejas han sido dejados en blanco.

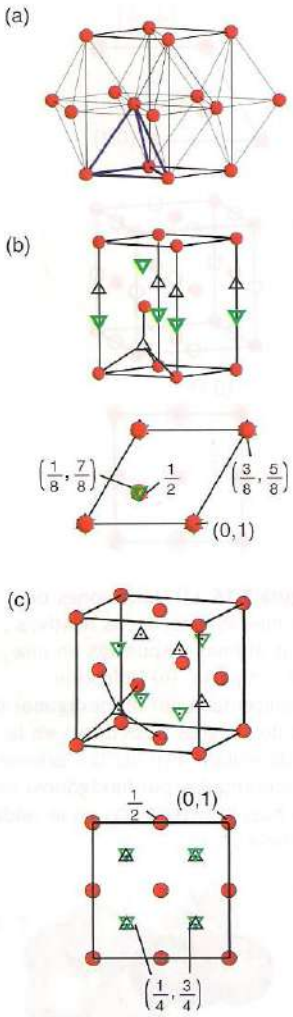


Figura 3.18 (a) Ubicación de un hueco tetraédrico entre capas compactas; (b) ubicaciones (representadas por triángulos) de los huecos tetraédricos en la celda unitaria hcp (los sitios T y T' se distinguen en verde y negro), y (c) ubicaciones (representadas por triángulos) de los huecos tetraédricos en la celda unitaria ccp.

aleatoria. Sin embargo, las secuencias no pueden constituir una selección completamente aleatoria de las posiciones A, B y C, puesto que capas adyacentes no pueden tener exactamente las mismas posiciones de esfera; por ejemplo, las secuencias AA y CC no se presentan debido a que las esferas de una capa deben ocupar las depresiones de la capa adyacente.

El cobalto es un ejemplo de este politipismo más complejo. Arriba de 500° C, el cobalto es ccp, pero cuando se enfría experimenta una transición. La estructura resultante es un conjunto casi aleatoriamente apilado (por ejemplo, ABACBABABC...) de capas compactas. En algunas muestras de cobalto, el politipismo no es aleatorio, ya que la secuencia de planos se repite después de varios cientos de capas. La repetición sólo después de un prolongado intervalo puede ser consecuencia de un crecimiento en espiral del cristal que requiere varios cientos de vueltas antes de que se repita el patrón de apilamiento.

3.5 Estructuras no compactas

Puntos clave: Una estructura metálica no compacta común es la cúbica centrada en el cuerpo; en ocasiones se observa una estructura cúbica simple. Los metales que tienen estructuras más complejas que las descritas hasta ahora pueden a veces considerarse versiones ligeramente distorsionadas de las estructuras simples.

No todos los metales son compactos, y algunos otros sistemas de empaquetamiento usan el espacio casi con la misma eficiencia. Incluso metales que son compactos pueden experimentar una transición de fase a una estructura menos compacta cuando se calientan y sus átomos sufren vibraciones de gran amplitud.

Una estructura común es la **cúbica centrada en el cuerpo** (cúbica-I o bcc), en la cual hay una esfera en el centro de un cubo con esferas en cada vértice (figura 3.20a). Los metales con esta estructura tienen un número de coordinación de 8, ya que el átomo central está en contacto con los átomos de los vértices de la celda unitaria. Una estructura bcc es menos compacta que

las estructuras ccp y hcp (cuyo número de coordinación para ambas es 12), pero la diferencia no es muy grande porque el átomo central tiene seis segundos vecinos en cercanía, en los centros de las celdas unitarias adyacentes, sólo un 15% más lejos. Este arreglo deja el 32% del espacio sin llenar en comparación con el 26% de las estructuras compactas (*véase* el ejemplo 3.4). En condiciones estándar un total de quince de los elementos, incluidos todos los metales alcalinos y los metales de los grupos 5 y 6, adoptan una estructura bcc. De acuerdo con esto, dicho arreglo simple en los átomos en ocasiones se llama *tipo tungsteno*.

Ejemplo 3.4 Cálculo del volumen ocupado por las esferas en una estructura cúbica centrada en el cuerpo

Demuestre que el volumen fraccional ocupado por las esferas en el arreglo cúbico centrado en el cuerpo es 0.68.

Respuesta Cada celda unitaria contiene el equivalente a dos esferas con un volumen total de $2\times(4\pi/3)r^3$, donde r es el radio de cada esfera. Tres esferas se encuentran en contacto a lo largo de la diagonal del cuerpo del cubo cortando la celda unitaria de vértice a vértice para una longitud total de $4r$. La longitud de la diagonal del cuerpo de un cubo de arista a es $\sqrt{3}a$. Por lo tanto, la arista de la celda unitaria y el radio de las esferas empacadas están relacionadas por medio de $a = 4r/\sqrt{3}$. El volumen de cada cubo es $a^3 = (4r/\sqrt{3})^3$ y la fracción de espacio lleno es, entonces, $(8/3)\pi r^3/(4r/\sqrt{3})^3 = \sqrt{3}\pi/8 = 0.68$.

Autoevaluación 3.4 Calcule el máximo tamaño de una esfera que puede ocupar el sitio octaédrico distorsionado en la cara de una celda unitaria bcc compuesta de esferas de radio r.

La estructura metálica menos común es la **cúbica simple** (sc por sus siglas en inglés, figura 3.21), en la cual las esferas se localizan en los puntos de red de una red cúbica simple, esto es, en los vértices de un cubo. El número de coordinación de una estructura cúbica simple es 6. El único ejemplo de esta estructura entre los elementos en condiciones normales es una forma de polonio (Po α) ; sin embargo, el mercurio sólido (Hg α) tiene una estructura estrechamente relacionada: ésta se obtiene extendiendo al cubo del arreglo cúbico simple a lo largo de una de las diagonales del cuerpo (figura 3.22a); una segunda forma de mercurio sólido (Hg β) tiene una estructura basada en el arreglo cúbico centrado en el cuerpo pero comprimido a lo largo de una dirección de celda (figura 3.22b). Aunque el antimonio y el bismuto normalmente poseen estructuras basadas en capas de átomos, ambos se convierten en una estructura cúbica simple bajo presión y luego en estructuras compactas incluso a presiones aún más altas.

En ocasiones puede considerarse que los metales que tienen estructuras más complejas que las descritas hasta ahora, como el mercurio sólido, poseen versiones ligeramente distorsionadas de las estructuras simples. Por ejemplo, el zinc y el cadmio tienen estructuras casi hcp, pero los planos de átomos compactos están separados por una distancia un poco mayor que en un sistema hcp perfecto. Esta diferencia sugiere un enlace más fuerte entre los átomos compactos en el plano que entre los planos: el enlace atrae de esa manera preferencial a los átomos y, al hacerlo, separa a los átomos de las capas vecinas.

3.6 Polimorfismo de metales

Puntos clave: El polimorfismo es una consecuencia común de la baja direccionalidad del enlace metálico. A altas temperaturas, es común una estructura bcc para metales que están compactados a bajas temperaturas, como consecuencia de la creciente amplitud de vibraciones atómicas.

La baja direccionalidad de los enlaces que los átomos metálicos pueden formar explica la frecuente ocurrencia del **polimorfismo**, la capacidad para adoptar diferentes formas cristalinas bajo distintas condiciones de presión y temperatura. Es frecuente, aunque no de manera universal, encontrar que las fases más compactas se encuentran más favorecidas termodinámicamente a bajas temperaturas y que las estructuras menos compactas sean las favorecidas a altas temperaturas.

Los sistemas polimórficos de los metales por lo general (aunque no siempre de manera sistemática) son designados como α, β, γ,... conforme aumenta la temperatura. Algunos metales se revierten a una forma de baja temperatura a temperaturas más altas; por ejemplo, el hierro muestra varias transiciones de fase sólido-sólido: el Fe α, que es bcc, se mantiene como tal hasta los 906° C, luego el Fe γ, que es ccp, se presenta hasta los 1 401° C; finalmente, a mayores

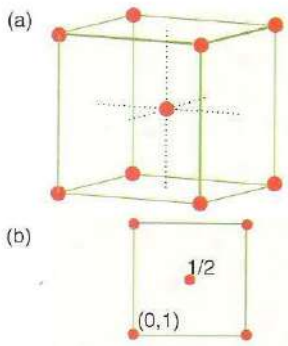


Figura 3.20 (a) Celda unitaria con estructura bcc, y (b) su representación de proyección.

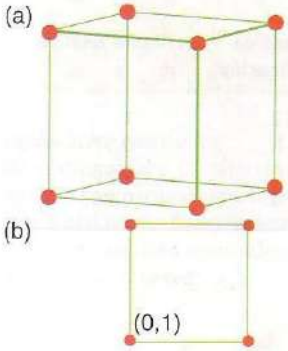


Figura 3.21 (a) Celda unitaria cúbica simple y (b) su representación de proyección.

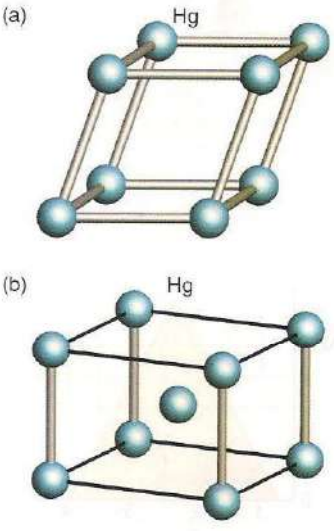


Figura 3.22 Estructuras de: (a) mercurio α y (b) mercurio β muy relacionadas con las celdas unitarias que tienen redes cúbica simple y centrada en el cuerpo, respectivamente.

temperaturas se vuelve a obtener el Fe α hasta alcanzar el punto de fusión a los 1 530° C. El polimorfo hcp, Fe β, se forma a altas presiones.[5]

La estructura bcc es común a altas temperaturas para los metales que son compactos a bajas temperaturas debido a que la creciente amplitud de vibraciones atómicas en el sólido cada vez más caliente da como resultado una estructura menos compacta. Para muchos metales (entre ellos el calcio, el titanio y el manganeso), la temperatura de transición se encuentra por arriba de la temperatura ambiente, mientras que para otros (entre ellos el litio y el sodio), la temperatura de transición está por debajo de ésta. También se ha determinado de manera empírica que una estructura bcc se ve favorecida cuando los metales poseen un pequeño número de electrones de valencia por orbital.

3.7 Radios atómicos metálicos

Puntos clave: La corrección de Goldschmidt transforma los radios atómicos metálicos al valor que tendrían en una estructura compacta con un número de coordinación de 12.

Tabla 3.3 Variación del radio con el número de coordinación

Número de coordinación	Radio relativo
12	1
8	0.97
6	0.96
4	0.88

En la sección 1.8 se dio la definición de radio atómico como la mitad de la distancia entre los centros de átomos adyacentes en un sólido; sin embargo, se ha encontrado que esta distancia por lo general aumenta con el número de coordinación en la red. Así, el mismo átomo en estructuras con diferente número de coordinación exhibe radios distintos, y el átomo de un elemento con un número de coordinación de 12 se presenta más grande que uno con un número de coordinación de 8. En un extenso estudio de separaciones internucleares en una amplia variedad de elementos y aleaciones polimórficas, V. Goldschmidt encontró que los radios relativos promedio se relacionan como se muestra en la tabla 3.3.

Siempre es deseable colocar a todos los elementos en la misma situación cuando se comparan tendencias en sus características, es decir, cuando se comparan propiedades intrínsecas de sus átomos más que las propiedades que se derivan de su entorno. Por consiguiente, es común ajustar la separación internuclear empírica al valor que se esperaría si el elemento fuera en realidad compacto (con número de coordinación de 12). De esta manera, el radio atómico empírico del Na es 185 pm, pero éste corresponde para una estructura cuyo número de coordinación es de 8. Para ajustarlo a la coordinación de 12 multiplicamos este radio por 1/0.97 = 1.03 y obtenemos 191 pm como el radio que un átomo de Na exhibiría si estuviera dentro de una estructura compacta.

Los radios de Goldschmidt de los elementos fueron de hecho los que se listaron en la tabla 1.4 como *radios metálicos* y que se utilizaron en el análisis de la periodicidad del radio atómico (sección 1.9). Las características esenciales de ese análisis que deben tenerse en mente ahora, con el *radio atómico* interpretado como el radio metálico corregido por Goldschmidt en el caso de elementos metálicos, son que los radios metálicos por lo general aumentan hacia abajo en el grupo y disminuyen de izquierda a derecha a lo largo de un periodo. Como se mencionó en la sección 1.8, las tendencias en los radios atómicos revelan la presencia de la contracción lantánida en el periodo 6, con radios atómicos para los elementos que siguen a los lantanoides más pequeños de lo que sugeriría la simple extrapolación de los periodos anteriores. Como también se mencionó, esta contracción puede adscribirse al pobre efecto de apantallamiento de los electrones *f*. Una contracción similar se presenta a lo largo de cada línea del bloque *d*.

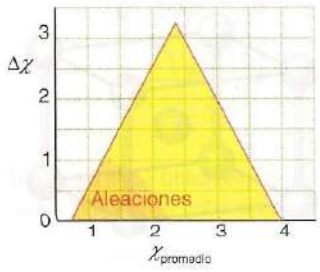


Figura 3.23 El triángulo de Ketelaar y la ubicación aproximada de las aleaciones.

3.8 Aleaciones

Una **aleación** es una combinación de elementos metálicos preparada mediante el mezclado de los componentes fundidos que genera un sólido que exhibe propiedades metálicas luego de permitir su enfriamiento. Las aleaciones pueden ser soluciones sólidas homogéneas en las cuales los átomos de un metal se distribuyen de manera aleatoria entre los átomos del otro, o compuestos con una composición y una estructura interna definidas. El comportamiento de las mezclas de especies en el estado sólido es importante cuando se necesita entender la distribución de átomos o iones en una red infinita. El estudio de las aleaciones proporciona una útil introducción a esta química y haremos uso de los conceptos aquí planteados para describir las propiedades de los compuestos iónicos y muchos materiales inorgánicos importantes. Las aleaciones suelen formarse

[5] Algunos autores se refieren al sistema polimórfico entre los 1 401-1 530° C como Fe δ.

a partir de dos metales electropositivos que poseen electronegatividades similares, de modo que es probable que se ubiquen en el vértice inferior izquierdo del triángulo de Ketelaar (figura 3.23).

Las soluciones sólidas se clasifican en *sustitucionales* o *intersticiales*. Una **solución sólida sustitucional** es una solución sólida cuyos átomos del metal disuelto ocupan algunos de los lugares de los átomos del metal disolvente (figura 3.24a). Una **solución sólida intersticial** es una solución sólida en la cual los átomos del soluto ocupan los intersticios (los huecos) entre los átomos del disolvente (figura 3.24b); sin embargo, esta distinción no es fundamental porque los átomos intersticiales a menudo se ubican en un arreglo definido (figura 3.24c) y, por tanto, pueden considerarse una versión sustitucional de otra estructura. Algunos de los ejemplos clásicos de aleaciones son el latón (hasta un 38% de átomos de Zn en Cu), el bronce (cualquier metal a excepción del zinc y del níquel en cobre; por ejemplo, el bronce colado, con un 10% de átomos de Sn y un 5% de átomos de Pb) y el acero inoxidable (alrededor de un 12% de átomos de Cr en Fe).

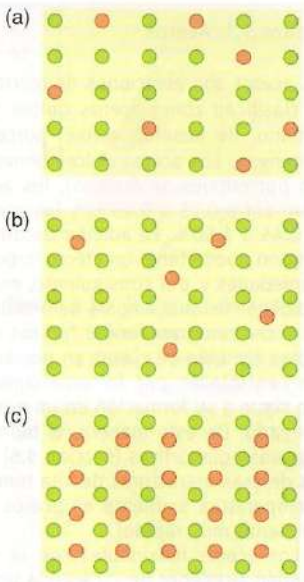


Figura 3.24 Aleaciones (a) sustitucional y (b) intersticial. (c) En algunos casos, una aleación intersticial puede considerarse como una aleación sustitucional derivada de otra red.

(a) Soluciones sólidas sustitucionales

Punto clave: Una solución sólida sustitucional imvolucra el reemplazo de un tipo de átomo metálico en una estructura por otro.

Por lo general, las soluciones sólidas sustitucionales se formarán si se cumplen tres criterios:

1. Los radios atómicos de los elementos no pueden variar más allá de 15% uno del otro.
2. Las estructuras cristalinas de los dos metales puros son las mismas; esta similitud indica que las fuerzas direccionales entre los dos tipos de átomos son compatibles con cada uno de los otros.
3. Los caracteres electropositivos de los dos componentes son similares; de lo contrario, la formación de un compuesto sería más probable.

De esta manera, aunque el sodio y el potasio son químicamente similares y poseen estructuras bcc, el radio atómico del sodio (191 pm) es 19% más pequeño que el del potasio (235 pm) y los dos metales no forman una solución sólida; sin embargo, el cobre y el níquel, dos vecinos al final del bloque *d*, tienen un carácter electropositivo similar, estructuras cristalinas similares (ambas ccp) y radios atómicos similares (Ni 125 pm, Cu 128 pm, sólo 2.3% diferente) y forman una serie continua de soluciones sólidas que van del níquel puro al cobre puro. El zinc, el otro vecino del cobre en el periodo 4, tiene un radio atómico similar (137 pm, 7% más grande), pero es hcp, no ccp. En este ejemplo, el zinc y el cobre son parcialmente miscibles y constituyen soluciones sólidas conocidas como "latones α" de composición $Cu_{1-x}Zn_x$ con $0 < x < 0.38$ con el mismo tipo de estructura que el cobre puro.

(b) Soluciones sólidas intersticiales de los no metales

Punto clave: En una solución sólida intersticial, los huecos dentro de la red de la estructura del metal original son ocupados por pequeños átomos adicionales.

Las soluciones sólidas intersticiales a menudo se forman entre metales y átomos pequeños (como el boro, el carbono y el nitrógeno) que pueden ocupar los intersticios del metal. Los pequeños átomos ingresan en el sólido huésped preservando la estructura cristalina del metal original sin transferir electrones ni constituyéndose como especies iónicas; asimismo, en estas soluciones sólidas intersticiales se presenta una sencilla relación de número entero entre los átomos del metal y los intersticiales (como en el carburo de tungsteno, WC), o bien los átomos pequeños se distribuyen de manera aleatoria en los huecos disponibles en el metal. Las primeras sustancias forman verdaderos compuestos y las últimas pueden considerarse sólo como soluciones sólidas intersticiales o compuestos no estequiométricos.

La consideración del tamaño puede ayudar a decidir dónde es probable que ocurra la formación de una solución sólida intersticial. De esta manera, el átomo de soluto más grande que puede ingresar en un sólido compacto sin distorsionar apreciablemente la estructura es aquel que se ajusta a un hueco octaédrico el cual, como hemos visto, tiene un radio $0.414r$. Para átomos pequeños como B, C o N, los radios atómicos de las posibles estructuras huésped de átomos metálicos incluyen a metales del bloque *d* como el hierro, el níquel y el cobalto, aunque puede haber algún enlace adicional en esos compuestos. Una importante clase de materiales de este tipo consiste en los aceros al carbono, en los cuales los átomos de C ocupan algunos de los huecos octaédricos de la malla bcc del hierro. Los aceros al carbono suelen contener entre 0.2 y 1.6 % de átomos de C. Si se incrementa el contenido de carbono los aceros se vuelven más duros y más fuertes, pero menos maleables (cuadro 3.1).

Cuadro 3.1 Aceros

Los aceros son aleaciones de hierro, carbono y otros elementos. Se clasifican como aceros dulces y como medios o al alto en carbono, de acuerdo con el porcentaje que de este elemento contengan. Los aceros dulces tienen hasta un 0.25% (aquí todos son porcentajes de átomos), los aceros medios en carbono poseen entre 0.25 a 0.45%, y los aceros al alto en carbono tienen de 0.45 a 1.50%. La adición de otros metales a estos aceros al carbono puede tener un efecto importante en la estructura, en las propiedades y, por consiguiente, en las aplicaciones del acero. En la tabla se listan ejemplos de metales que se adicionan a los aceros al carbono para formar "aceros inoxidables". Los aceros inoxidables también se clasifican por sus estructuras cristalinas, que son controladas por factores como la rapidez de enfriamiento que sigue a su formación en un horno, así como el tipo de metal agregado. *De esta manera, el hierro puro adopta diferentes estructuras polimórficas (sección 3.6) según la temperatura, y algunas* de esas estructuras de alta temperatura pueden estabilizarse a temperatura ambiente en aceros o mediante el templado (enfriamiento muy rápido).

Los aceros inoxidables con la estructura de *austenita* comprenden alrededor de 70% de la producción de acero inoxidable. La austenita es una solución sólida de carbono y hierro que existe en acero por encima de los 723° C y consiste en Fe ccp con aproximadamente 2% de los huecos octaédricos ocupados con carbono. Conforme se enfría, se transforma en otros materiales incluidas la *ferrita* y la *martensita*, ya que la solubilidad del carbono en hierro se sitúa por debajo de 1%. La rapidez de enfriamiento determina las proporciones relativas de esos materiales y, por consiguiente, las propiedades mecánicas (como la dureza y la resistencia tensil) del acero. La adición de otros metales específicos, como el manganeso, el níquel y el cromo, puede permitir que la estructura austenítica sobreviva al enfriamiento a temperatura ambiente. Estos aceros contienen un máximo de 0.15% de C y por lo general entre un 10 y un 20% de Cr más Ni o Mn como solución sólida sustitucional; estos aceros pueden retener una estructura austenítica en todo el intervalo de temperaturas, desde la región criogénica hasta el punto de fusión de la aleación. Una composición típica, Cr al 18% y Ni al 8%, se conoce como *18/8 inoxidable*.

La ferrita es Fe α con un nivel muy pequeño de carbono, menos de 0.1%, con una estructura cristalina de hierro bcc. Los aceros inoxidables ferríticos son muy resistentes a la corrosión, pero mucho menos durables que los de grado austenítico, y contienen entre 10.5 y 27% de cromo y algo de Mo, Al o W. Los aceros inoxidables martensíticos no son tan resistentes a la corrosión como las otras dos clases, pero son extremadamente fuertes así como altamente maquinables, y son susceptibles de endurecerse mediante un tratamiento térmico. Contienen de 11.5 *a 18% de cromo y de 1 a 2% de C, que está atrapado en la estructura* de hierro como resultado de las composiciones del templado con el tipo de estructura de austenita. La estructura de cristal martensítico está relacionada estrechamente con la de la ferrita, pero la celda unitaria es tetragonal más que cúbica.

Metal	Porcentaje agregado	Efecto en las propiedades
Cobre	0.2-1.5	Mejora la resistencia a la corrosión atmosférica
Níquel	0.1-1	Beneficia la calidad de la superficie
Niobio	0.02	Aumenta la resistencia tensil y el punto de cedencia
Nitrógeno	0.003-0.012	Mejora la resistencia
Manganeso	0.2-1.6	Mejora la resistencia
Vanadio	hasta 0.12	Mejora la resistencia

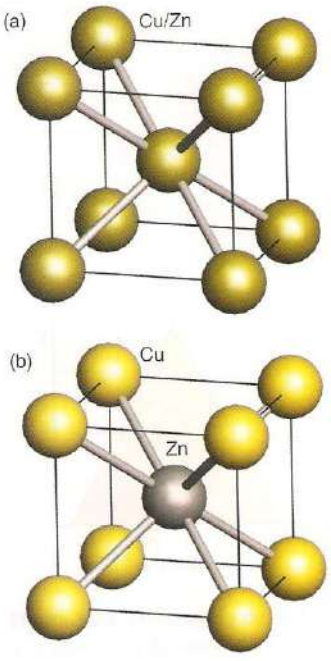


Figura 3.25 Estructura del latón β con: (a) Cu y Zn desordenados y (b) Cu y Zn ordenados.

(c) Compuestos intermetálicos

Punto clave: Los compuestos intermetálicos son aleaciones en las cuales la estructura adoptada es diferente de las estructuras de cualquiera de los metales componentes.

En contraste con las soluciones sólidas intersticiales de metales y no metales en las que las consideraciones geométricas son compatibles con la intuición, hay una clase de material formado entre dos metales que se valoran mejor como compuestos reales a pesar de la similitud de las electronegatividades de los metales. Por ejemplo, cuando ciertas mezclas líquidas se enfrían, forman fases con estructuras definidas que a menudo no tienen relación alguna con las estructuras de los metales componentes. Estas fases se llaman **compuestos intermetálicos** e incluyen al latón β (CuZn), figura 3.25a, y compuestos de composición $MgZn_2$, Cu_3Au, NaTl y Na_5Zn_{21}. Nótese que algunos de esos compuestos intermetálicos contienen un metal muy electropositivo en combinación con un metal menos electropositivo (por ejemplo, Na, $\chi = 0.93$ y Zn, $\chi = 1.65$), y en un triángulo de Ketelaar se ubicarían arriba de las verdaderas aleaciones (figura 3.26). Tales combinaciones se denominan **fases de Zintl**. Dichos compuestos no son totalmente iónicos (aunque a menudo son frágiles) y poseen algunas propiedades metálicas, incluido el lustre. Un ejemplo clásico de fase de Zintl es el KGe con la estructura mostrada en la figura 3.27.

Ejemplo 3.5 Identificación de la estructura de latón

¿Qué tipo de estructura es la aleación cobre/zinc (latón β, CuZn, figura 3.25a) formada por enfriamiento de una mezcla fundida 1:1 de zinc y cobre?

Respuesta Véase la sección 3.5. La estructura tiene un arreglo cúbico centrado en el cuerpo con los átomos de Cu y Zn distribuidos en forma aleatoria sobre los sitios ubicados en el centro y las esquinas de la celda unitaria.

Autoevaluación 3.5 ¿Cuál es la estructura tipo del latón de composición CuZn si los átomos metálicos se ordenan de tal manera que los átomos de Cu se ubiquen en los vértices de la celda y los átomos de Zn en el centro de la celda unitaria (figura 3.25b)?

Sólidos iónicos

Puntos clave: El modelo iónico trata a un sólido como un ensamblaje de esferas con cargas opuestas que interactúan por medio de fuerzas culómbicas no direccionales; si las propiedades termodinámicas del sólido calculado en este modelo concuerdan con el experimento, el compuesto normalmente se considerará iónico.

Los sólidos iónicos, como el cloruro de sodio y el nitrato de potasio, a menudo se reconocen por su fragilidad debida a que los electrones disponibles a partir de la formación de cationes se localizan para constituir un anión vecino en vez de contribuir a la formación de un mar de electrones, móvil y adaptable. Los sólidos iónicos también suelen tener puntos de fusión altos y la mayoría son solubles en disolventes polares, en particular agua; sin embargo, hay excepciones: por ejemplo, el fluoruro de calcio, CaF_2, es un sólido iónico de alto punto de fusión pero insoluble en agua. A su vez, el nitrato de amonio, NH_4NO_3, es iónico en términos de sus interacciones entre los iones amonio y nitrato, pero se funde a 170° C. Los materiales iónicos binarios suelen formarse por combinación de elementos con grandes diferencias de electronegatividad, por lo general $\Delta\chi > 3$; por tanto, es probable que tales compuestos se encuentren en el vértice superior de un triángulo de Ketelaar.

La clasificación de un sólido como iónico se basa en la comparación de sus propiedades con las del **modelo iónico**, que trata al sólido como un ensamblaje de esferas con carga opuesta que interactúan antes que nada como fuerzas culómbicas no direccionales, en conjunto con las repulsiones que se presentan entre las capas electrónicas completas de los iones en contacto. Si las propiedades termodinámicas calculadas para el sólido sobre este modelo se encuentran de acuerdo con la experimentación, el sólido podrá ser iónico; no obstante, debe hacerse notar que se conocen muchos ejemplos de compatibilidad con el modelo iónico, de modo que la coincidencia numérica por sí misma no implica que haya enlace iónico. La naturaleza no direccional de las interacciones entre los iones en un sólido iónico contrasta con las presentes en un sólido covalente, en el que la simetría de los orbitales atómicos intervienen para determinar las geometrías de las moléculas.

Primero describiremos algunas de las estructuras iónicas comunes en términos del empaquetamiento de esferas sólidas, si bien en este caso las esferas tendrán tamaños diferentes y cargas opuestas. Después de eso, veremos cómo se racionalizan las estructuras en términos energéticos de la formación de cristales. Las estructuras que describiremos se obtuvieron haciendo uso de la difracción de rayos X y se encuentran entre las primeras sustancias que se examinaron de esta manera.

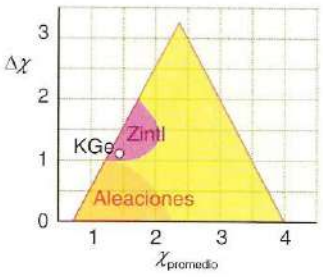


Figura 3.26 Triángulo de Ketelaar y la ubicación aproximada de las fases de Zintl. El punto marca la ubicación de un ejemplar, KGe.

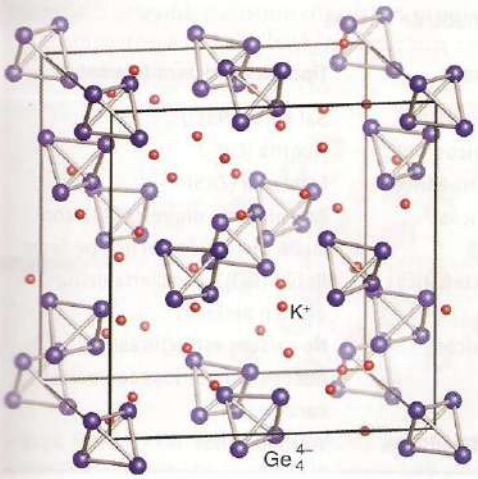


Figura 3.27 Estructura de la fase de Zintl del KGe que muestra las unidades tetraédricas Ge_4^{4-} y los iones K^+ intercalados.

3.9 Estructuras características de los sólidos iónicos

Las estructuras iónicas descritas en esta sección son prototipos de una amplia gama de sólidos. *Por ejemplo, si bien la estructura de la sal gema toma su nombre de una forma mineral del NaCl,* es característica de innumerables sólidos (tabla 3.4). Muchas de las estructuras pueden considerarse derivadas de arreglos en los cuales los iones más grandes, por lo general aniones, se apilan en patrones ccp y hcp y los contraiones más pequeños (por lo general los cationes) ocupan los huecos octaédricos y tetraédricos de la red (tabla 3.5). En el siguiente análisis será útil observar de nuevo las figuras 3.16 y 3.18 para ver cómo la estructura descrita se relaciona con los patrones de huecos mostrados allí. La capa compacta suele necesitar expandirse para dar cabida a los contraiones y evitar la fuerte repulsión entre los iones con idéntica carga, si bien esta expansión a menudo es una perturbación menor del arreglo de aniones. En consecuencia, la estructura compacta suele ser un buen punto de partida.

(a) Fases binarias, AX_n

Puntos clave: Entre las importantes estructuras que pueden expresarse en términos de la ocupación de huecos se incluyen la sal gema, el cloruro de cesio, la esfalerita, la fluorita, la wurtzita, el arseniuro de níquel y las estructuras tipo rutilo.

Los compuestos iónicos más sencillos contienen sólo un tipo de catión y un tipo de anión presentes en diversas proporciones que abarcan composiciones tales como AX y AX_2. Para cada una de éstas pueden existir diversas estructuras, lo cual depende de los tamaños relativos de los cationes y los aniones.

Tabla 3.4 Estructuras cristalinas de los compuestos

Estructura cristalina	Ejemplos*
Antifluorita	K_2O, K_2S, Li_2O, Na_2O, Na_2Se, Na_2S
Cloruro de cesio	**CsCl**, CaS, TlSb, CsCN, CuZn
Fluorita	**CaF_2**, UO_2, $BaCl_2$, HgF_2, PbO_2
Arseniuro de níquel	**NiAs**, NiS, FeS, PtSn, CoS
Perovskita	**$CaTiO_3$**, $SrTiO_3$, $PbZrO_3$, $LaFeO_3$, $LiSrH_3$, $KMnF_3$
Sal gema	**NaCl**, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Rutilo	**TiO_2**, MnO_2, SnO_2, WO_2, MgF_2, NiF_2
Esfalerita (blenda de zinc)	**ZnS**, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Espinela	**$MgAl_2O_4$**, $ZnFe_2O_4$, $ZnCr_2S_4$
Wurtzita	**ZnS**, ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH_4F

* La sustancia en negritas es la que da nombre a la estructura.

Tabla 3.5 Relación de la estructura con el llenado de huecos

Tipo de empaquetamiento	Llenado de huecos	Tipo de estructura (ejemplar)
Cúbico (ccp)	Todos los octaédricos	Sal gema ($NaCl$)
	Todos los tetraédricos	Fluorita (CaF_2)
	La mitad de los tetraédricos	Esfalerita (ZnS)
Hexagonal (hcp)	Todos los octaédricos	Arseniuro de níquel (NiAs), con cierta distorsión del hcp perfecto
	La mitad de los octaédricos	Rutilo (TiO_2), con cierta distorsión del hcp perfecto
	Todos los tetraédricos	No existen estructuras: los huecos tetraédricos comparten caras
	La mitad de los octaédricos	Wurtzita (ZnS)

La estructura de sal gema está basada en un arreglo ccp de aniones voluminosos con cationes en todos los huecos octaédricos (figura 3.28). De una manera alternativa, puede verse también como una estructura en la cual los aniones ocupan todos los huecos octaédricos en un arreglo ccp de cationes. Como cada ion está rodeado por un octaedro de seis contraiones, el número de coordinación de cada tipo de ion es de 6, en cuyo caso se dice que la estructura posee una **coordinación (6,6)**. En esta notación, el primer número entre paréntesis es el de coordinación del catión y el segundo el número de coordinación del anión. La estructura de la sal gema puede entonces describirse como poseedora de una red cúbica centrada en las caras después de este llenado de huecos, porque la simetría traslacional demandada por este tipo de red se preserva cuando todos los sitios octaédricos se ocupan.

Para visualizar el ambiente local de un anión en la estructura de la sal gema, debemos hacer notar que los seis vecinos más próximos al ion central de la celda mostrada en la figura 3.28 se sitúan en los centros de las caras de la celda y forman un octaedro alrededor del ion central. Los seis vecinos tienen carga opuesta a la del ion central; los 12 segundos vecinos más próximos al ion central, esto es, los que siguen en cercanía, se encuentran en la parte central de las aristas de la celda y tienen la misma carga del ion central; finalmente, los ocho terceros vecinos más próximos se hallan en los vértices de la celda unitaria y tienen una carga opuesta a la del ion central.

Para contar los iones de cada tipo en una celda unitaria haremos uso de las siguientes reglas:

1 Un ion en el cuerpo de una celda —esto es, dentro de ella— pertenece por completo a esa celda y cuenta como 1.
2 Un ion en una cara es compartido por dos celdas y contribuye con $\frac{1}{2}$ a la celda en cuestión.
3 Un ion en una arista es compartido por cuatro celdas y, por lo tanto, contribuye con $\frac{1}{4}$.
4 Un ion en un vértice es compartido por ocho celdas que comparten ese vértice y, por consiguiente, contribuye con $\frac{1}{8}$.

En la celda unitaria mostrada en la figura 3.28 existe el equivalente a cuatro iones Na^+ ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$) y cuatro iones Cl^- ($12 \times \frac{1}{4} + 1$). Por consiguiente, cada celda unitaria contiene cuatro unidades de la fórmula NaCl. El número de las unidades de la fórmula presentes en la celda unitaria suele denotarse como Z, de modo que en este caso $Z = 4$.

El arreglo de la sal gema se forma no sólo a partir de especies monoatómicas simples como M^+ y X^-, sino también de muchos compuestos 1:1, en los cuales los iones son unidades complejas como $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$. La estructura de este compuesto puede considerarse un arreglo de iones octaédricos compactos $[TlCl_6]^{3-}$ con iones $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ en todos los huecos octaédricos. De manera similar, compuestos como CaC_2, CsO_2, KCN y FeS_2 adoptan estructuras relacionadas estrechamente con la estructura de sal gema con cationes alternantes y aniones complejos (C_2^{2-}, O_2^- CN^-, y S_2^{2-}, respectivamente), aunque la orientación de estas especies diatómicas lineales puede llevar al alargamiento de la celda unitaria y a la eliminación de la simetría cúbica (figura 3.29). Puede alcanzarse incluso flexibilidad en cuanto a la composición y a la retención de la estructura de tipo sal gema: es posible tener más de un tipo de catión o anión en la estructura siempre y cuando se mantenga la relación 1:1 entre los iones de carga opuesta. Por ejemplo, los compuestos como el $LiNiO_2$, equivalente a $Li_{1/2}Ni_{1/2}O$, poseen una mezcla de iones Li^+ y Ni^{2+} distribuidos de manera ordenada sobre los sitios octaédricos en un arreglo compacto para los iones O^{2-}. Este ordenamiento consiste en planos alternados de átomos de Li y Ni entre los iones O^{2-} compactos; aunque $LiNiO_2$ no tiene una estructura estrictamente de sal gema, su relación se reconoce con facilidad.

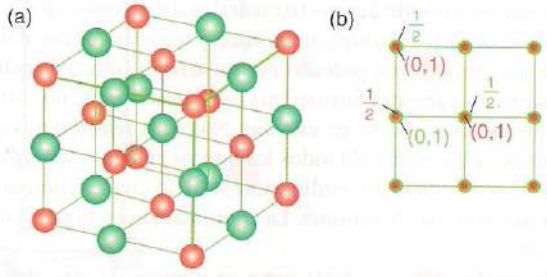


Figura 3.28 (a) Estructura de sal gema y (b) su representación de proyección. Nótese la relación de esta estructura con la fcc de la figura 3.16 al ubicar un átomo en cada hueco octaédrico.

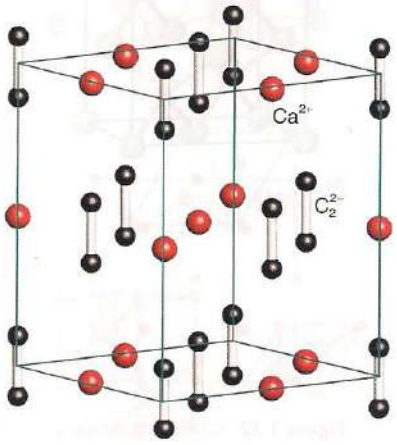


Figura 3.29 La estructura del CaC_2, se basa en la estructura de la sal gema, si bien se encuentra extendida en dirección paralela a los ejes de los iones C_2^{2-}.

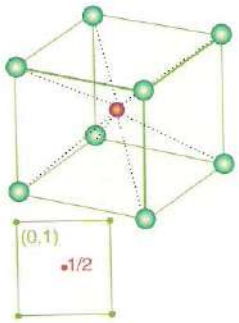


Figura 3.30 Estructura de cloruro de cesio. Los puntos de red en los vértices, que son compartidos por ocho celdas vecinas, están rodeados por ocho puntos de red de vecinos cercanos. El catión ocupa un hueco cúbico en una red cúbica simple.

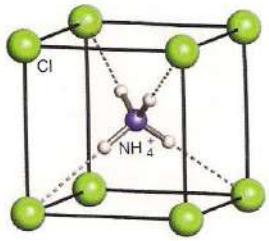


Figura 3.31 La estructura de cloruro de amonio, NH_4Cl, refleja la capacidad del ion tetraédrico NH_4^+ para formar enlaces de hidrógeno con el arreglo tetraédrico de iones Cl^- a su alrededor.

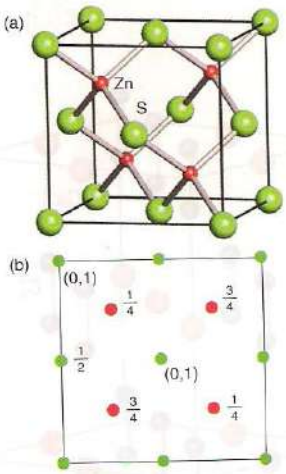


Figura 3.32 (a) Estructura de esfalerita (blenda de zinc) y (b) su representación de proyección. Nótese su relación con la red ccp en la figura 3.18a con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por iones Zn^{2+}.

La **estructura de cloruro de cesio** es mucho menos común que la estructura de sal gema (figura 3.30), la cual exhibe CsCl, CsBr y CsI, así como otros compuestos formados con iones de radios similares a éstos, incluido el TlI (véase la tabla 3.4). La estructura del cloruro de cesio tiene una celda unitaria cúbica con cada vértice ocupado por un anión y un catión que ocupa el "hueco cúbico" en el centro de la celda (o viceversa); como resultado de ello, $Z = 1$. Una visión alternativa de esta estructura consiste en imaginar a dos celdas cúbicas simples entrelazadas, una de Cs^+ y la otra de Cl^-. El número de coordinación de ambos tipos de ion es de 8, de modo que la estructura se describe como poseedora de una coordinación (8,8). Los radios son tan similares que hacen viable esta coordinación altamente favorable desde el punto de vista energético, con numerosos contraiones adyacentes al ion dado. Nótese que el NH_4Cl también forma esta estructura a pesar del tamaño relativamente pequeño del ion NH_4^+, porque el catión puede constituir enlaces de hidrógeno con cuatro de los iones Cl^- en los vértices del cubo (figura 3.31). Muchas aleaciones 1:1, como AlFe y CuZn, poseen un arreglo de cloruro de cesio para los dos tipos de átomos metálicos.

La **estructura de esfalerita** (figura 3.32), también conocida como **estructura de blenda de zinc**, toma su nombre de una forma mineral de ZnS. Como la estructura de sal gema, se basa en una red de aniones ccp expandida, aunque ahora los cationes ocupan un tipo de hueco tetraédrico, la mitad de los huecos tetraédricos presentes en una estructura compacta. Cada ion está rodeado por cuatro vecinos y entonces la estructura posee una coordinación (4,4).

Ejemplo 3.6 Conteo del número de iones en una celda unitaria

¿Cuántos iones hay en la celda unitaria mostrada en la estructura de la esfalerita que aparece en la figura 3.32?

Respuesta De acuerdo con las reglas de conteo establecidas, en la estructura de esfalerita el conteo es:

Ubicación (compartida)	Número de cationes	Número de aniones	Contribución
Cuerpo (1)	4×1	0	4
Cara ($\frac{1}{2}$)	0	$6 \times \frac{1}{2}$	3
Arista ($\frac{1}{4}$)	0	0	0
Vértice ($\frac{1}{8}$)	0	$8 \times \frac{1}{8}$	1
Total:	4	4	8

Nótese que hay cuatro iones y cuatro aniones en la celda unitaria. Esta proporción es compatible con la fórmula química ZnS, con $Z = 4$.

Autoevaluación 3.6 Cuente los iones de la celda unitaria CsCl mostrada en la figura 3.30.

La **estructura de fluorita** toma el nombre de su modelo, el mineral CaF_2 fluorita que se presenta de manera natural. En la fluorita, los iones Ca^{2+} se ubican en un arreglo ccp expandido y los iones F^- ocupan todos los huecos tetraédricos (figura 3.33). En esta descripción, los cationes están empacados debido a que los aniones F^- resultan muy pequeños. La estructura **antifluorita** es el inverso de la estructura de la fluorita en el sentido de que las ubicaciones de los cationes y los aniones se invierten. Esta última estructura está representada por medio óxidos de los metales alcalinos, incluido el Li_2O. En ella, los cationes (que son dos veces más numerosos que los aniones) ocupan ambos tipos de huecos tetraédricos del arreglo ccp.

En la estructura de fluorita, los aniones en sus huecos tetraédricos cuentan con cuatro vecinos próximos. El sitio de los cationes está rodeado por un arreglo cúbico de ocho aniones. Desde el punto de vista alternativo, los aniones forman una red cúbica simple no compacta y los cationes ocupan la mitad de los huecos cúbicos en esta red. Nótese la relación de esta estructura con la estructura de cloruro de cesio, en la cual todos los huecos cúbicos están ocupados. Desde cualquier punto de vista, la red tiene una coordinación (4,8), lo cual es compatible con el hecho de que haya el doble de aniones que de cationes. La coordinación en la estructura antifluorita es lo opuesto, es decir, (8,4).

La **estructura de wurtzita** (figura 3.34) toma su nombre de otro sistema polimórfico del sulfuro de zinc. Difiere de la estructura de la esfalerita en que se deriva de un arreglo de aniones hcp expandido más que de un arreglo ccp, pero como en la esfalerita, los cationes ocupan un

tipo de hueco tetraédrico. Esta estructura, que tiene una coordinación (4,4), es adoptada por el ZnO, el AgI y un arreglo polimórfico del SiC, así como por otros compuestos diversos (tabla 3.4). En la wurtzita y la esfalerita, las simetrías locales de los cationes y aniones son idénticas hacia sus vecinos más próximos pero difieren en las de los segundos vecinos más próximos.

La **estructura del arseniuro de níquel** (NiAs, figura 3.35) también se basa en un arreglo de aniones hcp expandido y distorsionado, si bien los átomos de Ni ocupan ahora los huecos octaédricos y cada átomo de As se sitúa en el centro de un prisma trigonal de átomos de Ni. Esta estructura es adoptada por el NiS, el FeS y por muchos otros sulfuros. La estructura del arseniuro de níquel es típica de los compuestos MX que contienen iones polarizables y con diferencias en electronegatividad más pequeñas que los iones que adoptan la estructura de sal gema; tales compuestos se ubican en el "área de sal iónica polarizada" del triángulo de Ketelaar (figura 3.36). Asimismo, existe la posibilidad de que haya cierto grado de enlace metal-metal entre los átomos metálicos de capas adyacentes y su estructura tipo o formas distorsionadas de ella también son comunes en un gran número de aleaciones basadas en elementos de los bloques *d* y *p*.

La **estructura de rutilo** (figura 3.37) toma su nombre del rutilo, una forma mineral del óxido de titanio(IV), TiO_2. La estructura también puede considerarse un ejemplo del llenado de huecos en un arreglo de aniones hcp, pero ahora con los cationes ocupando sólo la mitad de los huecos octaédricos de una manera ordenada y con un considerable pandeo de las capas de aniones compactos. Este arreglo da como resultado una estructura que refleja la fuerte tendencia de un ion Ti^{4+} a adquirir una coordinación octaédrica. Cada átomo de Ti^{4+} está rodeado de seis átomos de O y cada átomo de O está rodeado por tres iones Ti^{4+}; por tanto, la estructura de rutilo tiene una coordinación (6,3). La principal mena de estaño, la casiterita SnO_2, posee una estructura de rutilo, como lo hacen diversos difluoruros de metálicos (tabla 3.4).

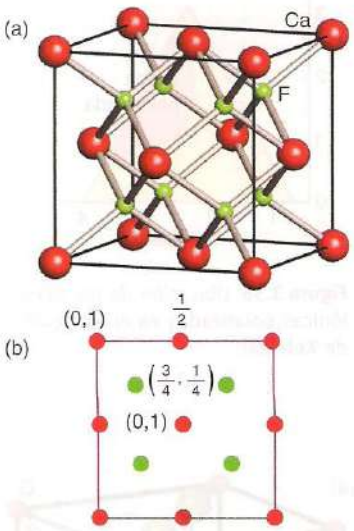


Figura 3.33 (a) Estructura de la fluorita y (b) su representación de proyección. Esta estructura posee un arreglo ccp de cationes y todos los huecos tetraédricos están ocupados por aniones.

(b) Fases ternarias $A_aB_bX_n$

Punto clave: Las estructuras de perovskita y espinela son adoptadas por muchos compuestos con las estequiometrías ABO_3 y AB_2O_4, respectivamente.

Las posibilidades estructurales aumentan con gran rapidez en cuanto la complejidad de la composición se incrementa a tres especies iónicas. A diferencia de los compuestos binarios, es difícil predecir el tipo de estructura más probable con base en el tamaño de los iones y los números de coordinación preferidos. En esta sección describiremos dos importantes estructuras formadas por óxidos ternarios; el ion O^{2-} es el anión más común, de modo que la química del óxido será central para una parte significativa de la química del estado sólido.

El mineral perovskita, $CaTiO_3$, es el prototipo estructural de muchos sólidos ABX_3 (tabla 3.4), en particular de los óxidos. En esta forma ideal, la **estructura de perovskita** es cúbica con cada catión A rodeado por 12 aniones X y cada catión B rodeado por seis aniones X (figura 3.38). En realidad, la estructura de perovskita también puede describirse como un arreglo compacto de iones A e iones óxido (dispuestos de tal forma que cada catión tipo A está rodeado por 12 iones O^{2-} de las capas compactas originales) con cationes B en todos los huecos octaédricos que se constituyen de seis de los iones óxido, dando $B_{n/4}[AO_3]_{n/4}$ equivalente a ABO_3.

En los óxidos, X = O y la suma de las cargas en los iones A y B debe ser +6, pero pueden lograrse en varias combinaciones ($A^{2+}B^{4+}$ y $A^{3+}B^{3+}$ entre ellas), incluida la posibilidad de que haya

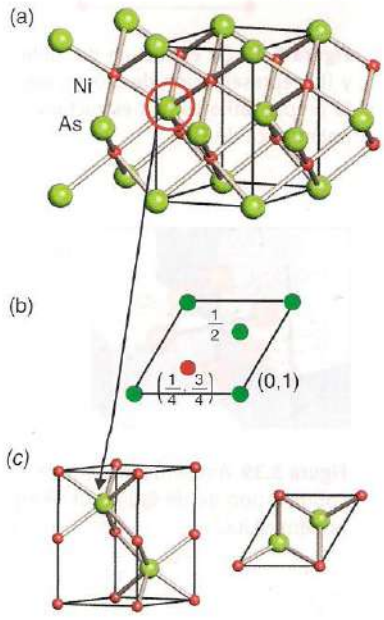


Figura 3.35 (a) Estructura del arseniuro de níquel, (b) representación de proyección de la celda unitaria y (c) coordinación prismática trigonal alrededor del As.

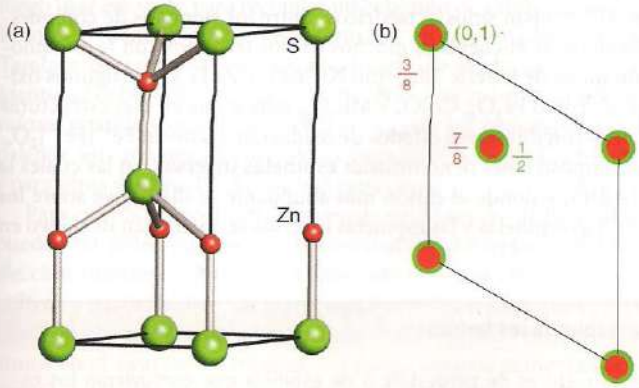


Figura 3.34 (a) Estructura de la wurtzita y (b) su representación de proyección.

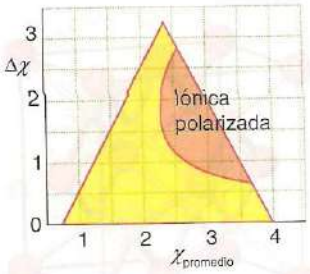
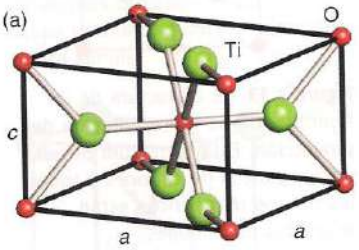


Figura 3.36 Ubicación de las sales iónicas polarizadas en el triángulo de Ketelaar.



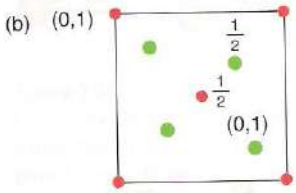


Figura 3.37 (a) Estructura de rutilo y (b) representación de proyección. El propio rutilo es una estructura *polimórfica* de TiO_2.

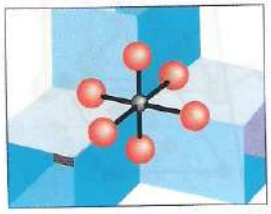


Figura 3.39 Ambiente local de la coordinación de un átomo de Ti en la perovskita.

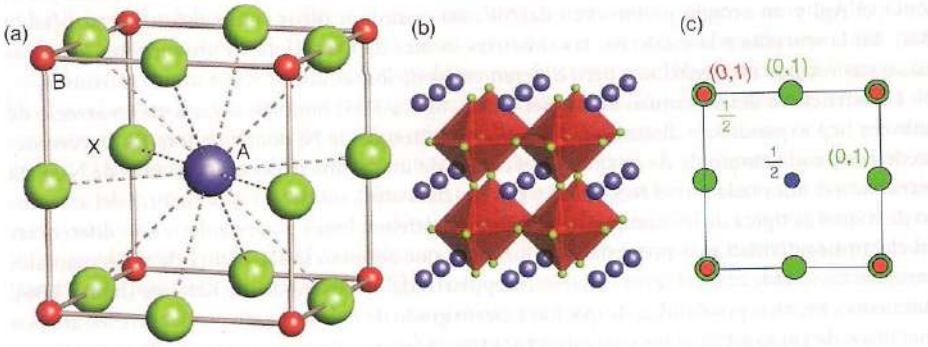


Figura 3.38 (a) Estructura de perovskita, ABX_3, (b) despliegue que destaca la forma octaédrica de los sitios, y (c) su representación de proyección.

óxidos mezclados de la fórmula $A(B_{0.5}B'_{0.5})O_3$, como en $La(Ni_{0.5}Ir_{0.5})O_3$. En consecuencia, el catión de tipo A en las perovskitas es por lo general un ion grande de carga más baja, como Ba^{2+} o La^{3+} (radio iónico > 110 pm), y el catión B es un ion pequeño de carga más alta, como Ti^{4+}, Nb^{5+} o Fe^{3+} (radio iónico < 100 pm).

La estructura de la perovskita está muy relacionada con los materiales que muestran propiedades eléctricas interesantes, como la piezoelectricidad, la ferroelectricidad y la superconductividad a alta temperatura (*véase* el capítulo 23).

Ejemplo 3.7 Determinación de los números de coordinación

Demuestre que el número de coordinación del ion Ti^{4+} en la perovskita $CaTiO_3$ es 6.

Respuesta Necesitamos imaginar ocho de las celdas unitarias de las que aparecen en la figura 3.38 unidas por un átomo de Ti compartido por todas ellas. En la figura 3.39 se exhibe un fragmento local de la estructura; éste muestra que hay seis iones O^{2-} alrededor del ion central Ti^{4+}, de modo que el número de coordinación del Ti en la perovskita es de 6. Una forma alternativa de visualizar la estructura de la perovskita consiste en considerar que los octaedros BO_6 ocupan todos los vértices en las tres direcciones ortogonales, con los cationes A en los centros de los cubos así formados (figura 3.39).

Autoevaluación 3.7 ¿Cuál es el número de coordinación de un sitio Ti^{4+} y un sitio O^{2-} en el rutilo?

La espinela misma es $MgAl_2O_4$, y las espinelas de óxido, en general, tienen la fórmula AB_2O_4. La **estructura de espinela** consiste en un arreglo ccp de iones O^{2-} en el cual los cationes A ocupan un octavo de los huecos tetraédricos y los cationes B ocupan la mitad de los huecos octaédricos (figura 3.40). En ocasiones las espinelas se denotan como $A[B_2]O_4$, donde los corchetes denotan el tipo de catión (por lo general el ion más pequeño, con carga más alta, de A y B) que ocupa los huecos octaédricos; por ejemplo, $ZnAl_2O_4$ puede escribirse como $Zn[Al_2]O_4$ para mostrar que todos los cationes Al^{3+} ocupan sitios octaédricos. Entre los ejemplos de compuestos que tienen estructuras de espinela se encuentran muchos óxidos ternarios con la estequiometría AB_2O_4 que contienen un metal de la serie 3*d*, como $NiCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, y algunos óxidos simples binarios del bloque *d*, como Fe_3O_4, Co_3O_4 y Mn_3O_4; nótese que en esas estructuras A y B son el mismo elemento pero con diferentes estados de oxidación, como en $Fe^{2+}[Fe^{3+}]_2O_4$. Hay también una cantidad de composiciones denominadas **espinelas inversas**, en las cuales la distribución de cationes es $B[AB]O_4$ y donde el catión más abundante se distribuye sobre los sitios tetraédricos y octaédricos. Las espinelas y las espinelas inversas se analizarán de nuevo en las secciones 19.1 y 23.8.

Ejemplo 3.8 Predicción de posibles fases ternarias

¿Qué óxidos ternarios con las estructuras de perovskita o de espinela que contuvieran los cationes Ti^{4+}, Zn^{2+}, In^{3+}, Pb^{2+} sería posible sintetizar?

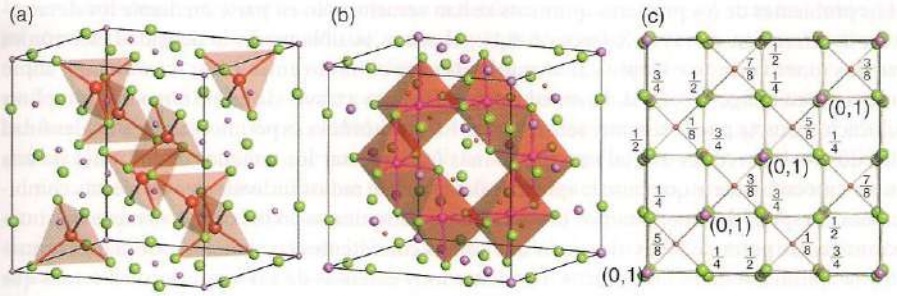


Figura 3.40 (a) Estructura de espinela que muestra el ambiente tetraédrico alrededor de los átomos de O, (b) su ambiente octaédrico y (c) su representación de proyección con sólo las ubicaciones de los cationes especificadas.

Respuesta $PbTiO_3$ (perovskita), $TiZn_2O_4$ (espinela), $ZnIn_2O_4$ (espinela). $ZnTiO_3$ no existe como una perovskita, ya que el ion Zn^{2+} es demasiado pequeño para el sitio de tipo A; a su vez, $PbIn_2O_4$ no adopta la estructura de espinela ya que el catión Pb^{2+} es demasiado grande para los sitios tetraédricos.

Autoevaluación 3.8 ¿Qué composición o composiciones de óxido de perovskita adicional podrán obtenerse si La^{3+} se añade a esta lista de cationes?

3.10 Racionalización de estructuras

Las propiedades termodinámicas de los sólidos iónicos pueden tratarse de manera simple en términos del modelo iónico; sin embargo, es probable que un modelo del sólido en términos de esferas cargadas que interactúan de manera culómbica sería un tanto áspero y se esperaría que sus predicciones tuvieran una desviación significativa porque muchos sólidos son más covalentes que iónicos. Incluso los sólidos iónicos convencionales "bien portados", como los halogenuros de los metales alcalinos, tienen cierto carácter covalente; empero, el modelo iónico proporciona un esquema muy atractivo por su sencillez y efectividad para correlacionar muchas propiedades.

(a) Radios iónicos

Punto clave: El tamaño de los iones —el radio iónico— por lo general aumenta hacia abajo en un grupo, se reduce a través de un periodo, se incrementa con el número de coordinación y disminuye al aumentar el número de la carga.

Una dificultad que se presenta de entrada es el significado del término "radio iónico". Como se destacó en la sección 1.8, es necesario desglosar la separación internuclear simple de los iones más próximos entre las dos diferentes especies (por ejemplo, un ion Na^+ y un ion Cl^- en contacto). La forma más directa de resolver el problema es hacer una suposición acerca del radio de un ion y luego usar ese valor para recopilar un conjunto de valores autoconsistentes para los demás iones. El ion O^{2-} tiene la ventaja de encontrarse en combinación con una amplia gama de elementos. También es razonablemente no polarizable, de modo que su tamaño no varía demasiado con la identidad del catión que le acompaña. Por consiguiente, en un sinnúmero de recopilaciones los valores están basados en un $r(O^{2-}) = 140$ pm; sin embargo, este valor está lejos de ser la última palabra: así, un conjunto de valores recopilados por Goldschmidt se basó en $r(O^{2-}) = 132$ pm, y para otros valores el ion F^- se usó como base.

Para ciertos propósitos (como predecir el tamaño de las celdas unitarias), los radios iónicos pueden ser útiles, aunque con la salvedad de que serán confiables sólo si se basan en la misma elección fundamental (como el valor 140 pm para O^{2-}). Si los valores de los radios iónicos se utilizan a partir de diversas fuentes, es esencial verificar que estén basados en la misma convención. Una complicación adicional que fue observada primero por Goldschmidt es que, como vimos en el caso de los metales, los radios iónicos aumentan con el número de coordinación (figura 3.41). En consecuencia, cuando se comparan radios iónicos se debe comparar igual con igual y usar valores para un solo número de coordinación (por lo general 6).

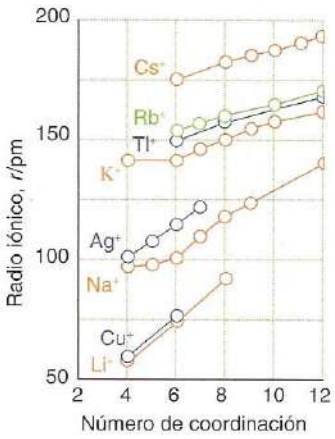


Figura 3.41 Variación de radio iónico con el número de coordinación.

Figura 3.42 Variación en la densidad electrónica a lo largo del eje Li—F en LiF. El punto P denota los radios de Pauli de los iones, G los radios originales de Goldschmidt (1927) y S los radios de Shannon.

Los problemas de los primeros químicos se han resuelto sólo en parte mediante los desarrollos en la difracción de rayos X (sección 6.1). Ahora es posible medir la densidad electrónica entre dos iones vecinos e identificar al mínimo como el límite entre ellos; no obstante, como puede verse en la figura 3.42, la densidad electrónica pasa a través de un mínimo muy amplio y su ubicación exacta puede ser muy sensible a las incertidumbres experimentales y a la identidad de los dos vecinos. Al ser así, tal vez resulte más útil expresar los tamaños de los iones de una manera autoconsistente que buscar valores calculados de radios individuales en ciertas combinaciones. Después de todo, estamos interesados en compuestos en los cuales siempre hay interacciones entre pares de iones, de modo que somos consistentes en el método de la determinación y la aplicación de radios iónicos. Hay listas muy extensas de valores autoconsistentes que se han recopilado al analizar los datos de rayos X en miles de compuestos, en particular óxidos y fluoruros, y algunos de dichos valores se muestran en la tabla 1.5 y en el *Apéndice 1*.

Las tendencias generales para radios iónicos son iguales que para los radios atómicos. En consecuencia:

1 Los radios iónicos aumentan hacia abajo en un grupo (la contracción lantánida, sección 1.8, restringe el aumento entre los iones metálicos de las series $4d$ y $5d$).
2 Los radios iónicos con la misma carga se reducen a través del periodo.
3 Cuando un ion puede existir en ambientes con diferentes números de coordinación, su radio aumenta a medida que se incrementa el número de coordinación.
4 Si un elemento puede formar cationes con distintos números de carga, para un número de coordinación su radio iónico se reducirá con el aumento del número de carga.
5 Como una carga positiva indica un número de electrones reducido y en consecuencia una atracción nuclear dominante, los cationes son más pequeños que los aniones para elementos con números atómicos similares.

(b) La relación radial

Punto clave: La relación radial indica los números de coordinación probables de los iones en un compuesto.

Un parámetro que figura ampliamente en la bibliografía de la química inorgánica, sobre todo en los textos introductorios, es la *relación radial*, ρ (rho), de los iones. La **razón radial** es aquella del ion más pequeño ($r_{\text{pequeño}}$) al más grande (r_{grande}):

$$\rho = \frac{r_{\text{pequeño}}}{r_{\text{grande}}} \tag{3.1}$$

En la mayoría de los casos, $r_{\text{pequeño}}$ es el radio del catión y r_{grande} es el radio del anión. La relación radial mínima que puede apoyar un número de coordinación dado se calculará entonces si se considera el problema geométrico de empacar esferas de distintos tamaños (tabla 3.6). Se argumenta que si la relación radial se ubica por debajo del mínimo dado, los iones de carga opuesta no estarán en contacto y los iones con la misma carga se tocarán. De acuerdo con un argumento electroestático simple, el número de coordinación más bajo, en el cual se restaura el contacto de iones con carga opuesta, se vuelve entonces favorable. A medida que se incrementa el radio iónico del ion M^+, más aniones pueden empaquetarse a su alrededor; compárese CsCl, que tiene una coordinación (8,8), con NaCl, que tiene una coordinación (6,6).

Como se ha visto, un catión con un radio entre $0.225r$ y $0.414r$ puede ocupar un hueco tetraédrico en un arreglo compacto o compacto ligeramente expandido de aniones de radio r; sin embargo, una vez que un catión rebasa el tamaño $0.414r$, los aniones se ven forzados a separarse

Tabla 3.6 Correlación del tipo estructural con la relación radial

Relación radial (ρ)	Números de coordinación para estequiometrías 1:1 y 1:2	Estructura tipo AB binaria	Estructura tipo AB_2 binaria
1	12	Ninguna conocida	Ninguna conocida
0.732–1	8:8 y 8:4	CsCl	CaF_2
0.414–0.732	6:6 y 6:3	NaCl (ccp), NiAs (hcp)	TiO_2
0.225–0.414	4:4	ZnS (ccp y hcp)	

lo suficiente como para que la coordinación octaédrica se vuelva posible y más favorable. Nótese que $0.225r$ representa el tamaño del ion más pequeño que se ajustará a un hueco tetraédrico y que los cationes entre $0.225r$ y $0.414r$ forzarán a los aniones a apartarse; no obstante, el número de coordinación no podrá incrementarse a 6 con buenos contactos entre el catión y los aniones hasta que el radio supere la cantidad de $0.414r$. Se puede hacer uso de argumentos similares para los huecos tetraédricos que pueden ser llenados por iones con tamaños de hasta $0.225r$.

Con frecuencia pueden utilizarse conceptos de empaquetamiento de iones basados en relaciones radiales para predecir cuál estructura será la más favorecida para cualquier elección particular de cationes y aniones (tabla 3.6). En la práctica, la relación radial es más confiable cuando el número de coordinación de cationes es 8 y menos confiable con cationes coordinados en 4 y 6 porque el enlace covalente direccional se vuelve más importante para esos números de coordinación más bajos.

Ejemplo 3.9 Predicción de estructuras con el uso de las reglas para la relación radial

¿Qué estructura cristalina se espera que adopte el TlCl?

Respuesta Del *Apéndice* 1, los radios iónicos son $r(Tl^+) = 164$ pm y $r(Cl^-) = 181$ pm, lo que da $\rho = 0.91$. En consecuencia, se puede predecir que es probable que TlCl adopte una estructura de cloruro de cesio con coordinación 8. Ésa es la estructura que se encuentra en la práctica.

Autoevaluación 3.9 Realice una predicción de la probable estructura del UO_2 usando $(U^{4+}) = 114$ pm.

Los radios iónicos utilizados en estos cálculos son los que se obtienen al considerar estructuras en condiciones normales. A altas presiones pueden preferirse diferentes estructuras, en especial aquellas con números de coordinación más elevados y una mayor densidad. De esta manera, muchos compuestos simples se transforman bajo presión entre las estructuras simples con coordinación (4,4)-, (6,6)- y (8,8)-. Entre estos ejemplos se encuentra la mayoría de los halogenuros de los metales alcalinos más ligeros que experimentan transiciones de fase de una estructura de sal gema (6,6) a una estructura de cloruro de cesio (8, 8) bajo 5 kilobarias (para los halogenuros de rubidio) o 10-20 kilobarias (en el caso de los halogenuros de sodio y potasio). La capacidad para predecir las estructuras de los compuestos bajo presión es importante para comprender el comportamiento de los compuestos iónicos bajo tales condiciones. Por ejemplo, para el óxido de calcio se predice una transformación de la estructura de sal gema a la de cloruro de cesio aproximadamente a 600 kilobarias, la presión en el manto inferior terrestre.

(c) Mapas estructurales

Punto clave: Un mapa estructural es una representación de la variación de la estructura cristalina en función del carácter del enlace.

Aun cuando el uso de las relaciones radiales no es totalmente confiable, será posible racionalizar a las estructuras si se colecta de manera empírica información suficiente y se buscan patrones. Este enfoque ha motivado la recopilación de "mapas estructurales". Un **mapa estructural** es aquel recopilado de manera empírica que describe la dependencia de la estructura cristalina en función de la diferencia de electronegatividad entre los elementos presentes y el número cuántico principal promedio de las capas de valencia de los dos átomos.[6] Como tal, un mapa estructural puede considerarse una extensión de las ideas planteadas en el capítulo 2 en relación con el triángulo de Ketelaar. Como se ha visto, se forman sales iónicas binarias cuando la diferencia de electronegatividad $\Delta\chi$ es grande, pero a medida que esta diferencia se reduce, se prefieren las sales iónicas polarizadas y las redes enlazadas de una manera más covalente. Ahora podemos concentrarnos en esta región del triángulo y explorar cómo afectan pequeños cambios en la electronegatividad y la polarizabilidad la elección del arreglo de los iones.

El carácter iónico de un enlace aumenta con $\Delta\chi$, de modo que el movimiento de izquierda a derecha a lo largo del eje horizontal de un mapa estructural se correlaciona con un aumento en el carácter iónico en el enlace. El número cuántico principal es una indicación del radio iónico, de modo que el movimiento hacia arriba en el eje vertical corresponde a un aumento en el radio promedio de los iones.

[6] Los mapas de estructura fueron diseñados por E. Mooser y W.B. Pearson, *Acta Crystallogr.*, 1959, **12**, 1015.

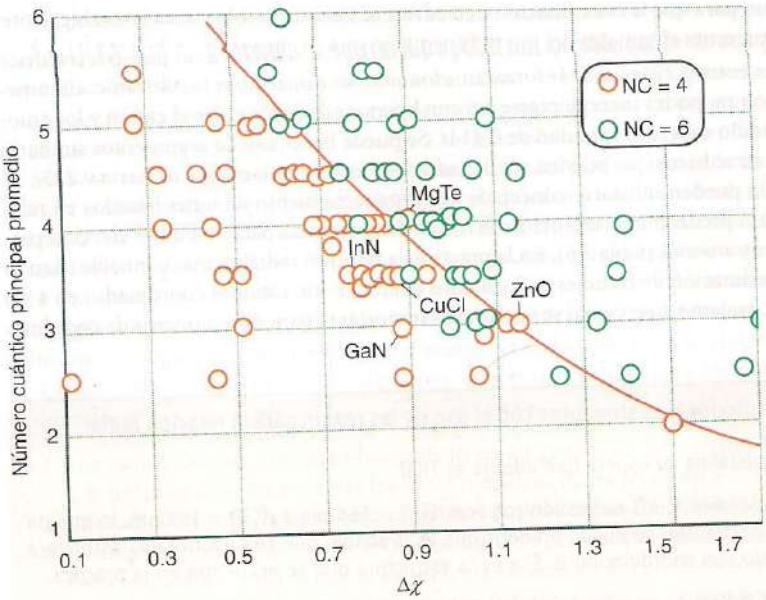


Figura 3.43 Mapa estructural para compuestos de fórmula MX. Se define un punto mediante la diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$) entre M y X y su número cuántico principal promedio n. La ubicación en el mapa indica el número de coordinación esperado para ese par de propiedades. (Basada en E. Mooser y W.B. Pearson, *Acta Crystallogr.*, 1959, **12**, 1015.)

Como los niveles de energía atómica también se vuelven cercanos entre sí conforme el átomo se expande, la polarizabilidad del átomo aumenta en consecuencia (sección 1.9e); por tanto, el eje vertical de un mapa estructural corresponde al incremento en el tamaño y polarizabilidad de los átomos enlazados. La figura 3.43 es un ejemplo de un mapa estructural para compuestos MX. Vemos que las estructuras analizadas para los compuestos MX se ubican en distintas regiones del mapa. Los elementos con $\Delta\chi$ grande tienen coordinación (6,6), como sucede con la estructura de sal gema; los elementos con $\Delta\chi$ pequeña (y por tanto donde se espera covalencia) tienen un número de coordinación más bajo. En términos de una representación de mapas estructurales, el GaN se halla en una región más covalente de la figura 3.43 que el ZnO debido a que $\Delta\chi$ es mucho más pequeña.

Ejemplo 3.10 Uso de un mapa estructural

¿Qué tipo de estructura cristalina debe esperarse para el sulfuro de magnesio, MgS?

Respuesta Las electronegatividades del magnesio y el azufre son 1.3 y 2.6, respectivamente, de modo que $\Delta\chi = 1.3$. El número cuántico principal promedio es 3 (ambos elementos se encuentran en el periodo 3). La coordenada $\Delta\chi = 1.3$, $n = 3$ se ubica en la región de la coordinación 6 del mapa estructural de la figura 3.43. Esta ubicación es consistente con la estructura de sal gema observada para el MgS.

Autoevaluación 3.10 Realice una predicción de los números de coordinación para los cationes y aniones en el cloruro de rubidio, RbCl.

Consideraciones energéticas del enlace iónico

Un compuesto tiende a adoptar la estructura cristalina que corresponda a la energía de Gibbs más baja. En consecuencia, si para el proceso

$$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$$

el cambio en la energía de Gibbs molar estándar, $\Delta G^\ominus$, es más negativo para la formación de una estructura A que para una B, entonces la transición de B a A es espontánea en las condiciones prevalecientes y podemos esperar que el sólido cuente con la estructura A.

El proceso de formación de un sólido a partir de los iones en fase gaseosa es tan exotérmico que a temperatura ambiente o cerca de ella la contribución de la entropía al cambio en la energía de Gibbs (como en $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$) puede despreciarse, lo cual es rigurosamente cierto a

Tabla 3.7 Entalpías de red de algunos sólidos inorgánicos simples

Compuesto	Estructura tipo	ΔH_{red}^{exp}/ (kJ mol^{-1})	Compuesto	Estructura tipo	ΔH_{red}^{exp}/ (kJ mol^{-1})
LiF	Sal gema	1030	$SrCl_2$	Fluorita	2125
LiI	Sal gema	757	LiH	Sal gema	858
NaF	Sal gema	923	NaH	Sal gema	782
NaCl	Sal gema	786	KH	Sal gema	699
NaBr	Sal gema	747	RbH	Sal gema	674
NaI	Sal gema	704	CsH	Sal gema	648
KCl	Sal gema	719	BeO	Wurtzita	4293
KI	Sal gema	659	MgO	Sal gema	3795
CsF	Sal gema	744	CaO	Sal gema	3414
CsCl	Cloruro de cesio	657	SrO	Sal gema	3217
CsBr	Cloruro de cesio	632	BaO	Sal gema	3029
CsI	Cloruro de cesio	600	Li_2O	Antifluorita	2799
MgF_2	Rutilo	2922	TiO_2	Rutilo	12150
CaF_2	Fluorita	2597	CeO_2	Fluorita	9627

$T = 0$. Por tanto, los análisis de las propiedades termodinámicas de los sólidos suelen centrarse, por lo menos en principio, en los cambios entálpicos. Al ser así, se busca la estructura que se constituya de manera más exotérmica, identificándose entonces como la forma termodinámicamente más estable. En la tabla 3.7 se muestran algunos valores típicos de las entalpías de red para un número de compuestos iónicos simples.

3.11 Entalpía de red y ciclo de Born-Haber

Puntos clave: Las entalpías de red se determinan a partir de datos de entalpía utilizando el ciclo de Born-Haber; la estructura cristalina más estable del compuesto es, por lo general, aquella con la mayor entalpía de red en las condiciones prevalecientes.

La **entalpía de red**, $\Delta H_{red}^{\ominus}$, es el cambio de entalpía molar estándar que acompaña la formación de un gas de iones a partir de un sólido:

$$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \qquad \Delta H_{red}^{\ominus}$$

Como la ruptura siempre es endotérmica, las entalpías de red siempre son positivas y sus signos positivos suelen omitirse de sus valores numéricos. Como ya se mencionó, si se ignoran las consideraciones de entropía, la estructura cristalina más estable del compuesto será aquella con la entalpía de red más grande en las condiciones prevalecientes.

Las entalpías de red se determinan a partir de los datos de entalpía haciendo uso de un **ciclo de Born-Haber**, una ruta cerrada de etapas que incluye la formación de redes como una de ellas, como por ejemplo la que se muestra en la figura 3.44. La entalpía estándar de descomposición de un compuesto en sus elementos en sus estados de referencia (sus estados más estables bajo las condiciones prevalecientes) es la negativa de su entalpía estándar de formación, $\Delta_f H^{\ominus}$:

$$M(s) + X(s) \rightarrow MX(s) \qquad \Delta_f H^{\ominus}$$
$$MX(s) \rightarrow M(s) + X(s) \qquad -\Delta_f H^{\ominus}$$

Asimismo, la entalpía estándar de la formación de red a partir de los iones gaseosos es el negativo de la entalpía de red:

$$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \qquad \Delta H_{red}^{\ominus}$$
$$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s) \qquad -\Delta H_{red}^{\ominus}$$

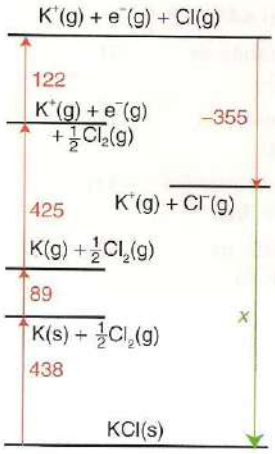


Figura 3.44 Ciclo de Born-Haber para el KCl. La entalpía de red es igual a $-x$ y todos los valores numéricos están en kilojoules por mol.

Para un elemento sólido, la entalpía estándar de atomización $\Delta_{atom}H^{\ominus}$, corresponde con la entalpía estándar de sublimación, como en el proceso

$$K(s) \rightarrow K(g) \qquad \Delta_{sub}H^{\ominus} = +89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para un elemento gaseoso, la entalpía estándar de atomización corresponde con la entalpía estándar de disociación, como en

$$Cl_2(g) \rightarrow 2\,Cl(g) \qquad \Delta_{dis}H^{\ominus} = +244 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La entalpía estándar para la formación de iones a partir de sus átomos neutros es la entalpía de ionización (para la formación de cationes) y la entalpía de ganancia electrónica (para aniones). Dos ejemplos son

$$K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-(g) \qquad \Delta_{ion}H^{\ominus} = +425 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta_{ge}H^{\ominus} = -355 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El valor de la entalpía de red —el único desconocido en un ciclo bien elegido— se determina a partir del requisito de que la suma de los cambios de entalpía en torno a un ciclo completo es cero (porque la entalpía es una propiedad de estado).[7] El valor de la entalpía de red obtenida de un ciclo de Born-Haber depende de la exactitud de todas las mediciones que se combinan, y el resultado puede poseer variaciones significativas, por lo general de $\pm$ 10 kJ mol^{-1}, en valores tabulados.

	ΔH/(kJ mol^{-1})
Sublimación de K(s)	+89
Ionización de K(g)	+425
Disociación de Cl_2(g)	+244
Ganancia electrónica por Cl(g)	−355
Formación de KCl(s)	−438

Ejemplo 3.11 Uso de un ciclo de Born-Haber para determinar una entalpía de red

Calcula la entalpía de red del KCl(s) usando un ciclo de Born-Haber y la información al margen.

Respuesta El ciclo requerido se muestra en la figura 3.44. La suma de los cambios de entalpía alrededor del ciclo es cero, de modo que

$$\Delta H_{red}^{\ominus} = (+438 + 89 + 425 + 122 - 355) \text{ kJ mol}^{-1} = 719 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nótese que el cálculo se volverá más obvio si se traza un diagrama de nivel de energía que muestre los signos de las diversas etapas del ciclo; todas las entalpías de red son positivas. Además, como se requiere sólo un átomo de cloro a partir del Cl_2(g) para producir KCl, se utiliza la mitad de la energía de disociación del Cl_2 (en kJ mol^{-1}) en el cálculo.

Autoevaluación 3.11 Calcule la entalpía de red del bromuro de magnesio a partir de los datos mostrados al margen.

	ΔH/(kJ mol^{-1})
Sublimación de Mg(s)	+148
Ionización de Mg(g) a Mg^{2+}(g)	+2 187
Vaporización de Br_2(l)	+31
Disociación de Br_2(g)	+193
Ganancia electrónica de Br(g)	−331
Formación de $MgBr_2$(s)	−524

3.12 Cálculo de entalpías de red

Una vez que se conoce la entalpía de red, puede utilizarse para juzgar el carácter del enlace en el sólido. Si el valor calculado con la suposición de que la red consiste en iones que interactúan culómbicamente coincide en gran medida con el valor medido, podrá ser apropiado adoptar un modelo francamente iónico para el compuesto. Una discrepancia indica un cierto grado de covalencia. Como ya se mencionó antes, es importante recordar que las coincidencias numéricas pueden ser equívocas en esta evaluación.

(a) Ecuación de Born-Mayer

Puntos clave: La ecuación de Born-Mayer se utiliza para estimar la entalpía de red para una red iónica. La constante de Madelung refleja el efecto de la geometría de la red en la fuerza de la interacción culómbica neta.

[7] Nótese que cuando la entalpía de red se conoce por medio del cálculo, puede utilizarse un ciclo de Born-Haber para determinar el valor de otra cantidad para la cual hay dificultad para establecer su magnitud, la entalpía de ganancia de electrones (y por tanto la afinidad electrónica).

Para calcular la entalpía de red de un sólido supuestamente iónico se deben tomar en cuenta varias contribuciones a su entalpía, incluidas las atracciones y repulsiones entre los iones. Este cálculo da lugar a la **ecuación de Born-Mayer** para la entalpía de red a $T = 0$:

$$\Delta H_{\text{red}} = \frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}\left(1 - \frac{d}{d_0}\right)\mathcal{A} \qquad (3.2)$$

donde $d_0 = r_+ + r_-$ es la distancia entre los centros de cationes y aniones vecinos y, por tanto, una medida de la *escala* de la celda unitaria (para la derivación, véase *Información adicional* 3.1). En esta expresión, N_A es la constante de Avogadro, z_A y z_B los números de carga del catión y el anión, e la carga fundamental, ϵ_0 la permisividad del vacío, y d una constante (por lo general 34.5 pm) empleada para representar la repulsión entre los iones a corta distancia. La cantidad $\mathcal{A}$ se denomina **constante de Madelung** y depende de la estructura (específicamente, de la distribución relativa de los iones, tabla 3.8). La ecuación de Born-Mayer de hecho da la energía de red como distinta de la entalpía de red, si bien las dos son idénticas a $T = 0$ y la diferencia puede despreciarse en la práctica a temperatura normal.

Tabla 3.8 Constantes de Madelung

Estructura tipo	$\mathcal{A}$
Cloruro de cesio	1.763
Fluorita	2.519
Sal gema	1.748
Rutilo	2.408
Esfalerita	1.638
Wurtzita	1.641

Ejemplo 3.12 Uso de la ecuación de Born-Mayer

Estime la entalpía de red del cloruro de sodio.

Respuesta Para el cloruro de sodio $z_{Na^+} = +1$, $z_{Cl^-} = -1$, de la tabla 3.8 $\mathcal{A} = 1.748$, y de la tabla 1.5 $d_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 283$ pm; en consecuencia (utilizando las constantes fundamentales que se encuentran al principio de este libro):

$$\Delta H_{\text{red}} = \frac{(6.023\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})\times|(+1)(-1)|\times(1.602\times10^{-19}\,\text{C})^2}{4\pi\times(8.854\times10^{-12}\,\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1})\times(2.82\times10^{-10}\,\text{m})}\times\left(1-\frac{34.5\text{pm}}{283\text{pm}}\right)\times1.748$$
$$= 7.53\times10^5\ \text{J mol}^{-1}$$

o 753 kJ mol^{-1}. Este valor es razonablemente comparable al del valor experimental del ciclo de Born-Haber, 788 kJ mol^{-1}.

Autoevaluación 3.12 Estime la entalpía de red del CsCl utilizando el valor experimental de $d_0 = 348$ pm.

La forma de la ecuación de Born-Mayer para entalpías de red permite explicar su dependencia en función de las cargas y de los radios iónicos en el sólido. De esta manera, la parte medular de la ecuación es

$$\Delta H_{\text{red}} \propto \frac{|z_A z_B|}{d_0}$$

En consecuencia, un valor grande de d_0 da como resultado una baja entalpía de red, mientras que las cargas iónicas altas dan como resultado una entalpía de red alta. Esta dependencia se observa en algunos de los valores mostrados en la tabla 3.7. Para los halogenuros de los metales alcalinos, las entalpías de red se reducen de LiF a LiI y de LiF a CsF conforme los radios de los halogenuros y de los iones de los metales alcalinos aumentan, respectivamente. También puede advertirse que la entalpía de red del MgO ($|z_+ z_-| = 4$) es casi cuatro veces la de NaCl ($|z_+ z_-| = 1$) debido al incremento en las cargas de los iones para un valor similar de d_0, no obstante que la constante de Madelung sea la misma.

La constante de Madelung suele incrementarse con el número de coordinación; por ejemplo, $\mathcal{A} = 1.748$ para la estructura de sal gema (6,6), pero $\mathcal{A} = 1.763$ para la estructura de cloruro de cesio (8,8) y 1.638 para la estructura de esfalerita (4,4). Esta dependencia refleja que una gran contribución proviene de los vecinos inmediatos, los cuales son más numerosos cuando el número de coordinación es grande. Sin embargo, un número de coordinación alto no necesariamente significa que las interacciones sean más fuertes en la estructura de cloruro de cesio porque la energía potencial también depende de la escala de la red. Por consiguiente, d_0 puede ser tan elevada en redes con iones lo suficientemente grandes como para adoptar una coordinación de 8 que la separación de los iones revierte el efecto del pequeño incremento en la constante de Madelung y da como resultado una entalpía de red más pequeña.

(b) Otras contribuciones a la entalpía de red

Punto clave: Las contribuciones no culómbicas a la entalpía de red incluyen interacciones de van der Waals, en particular la de la interacción de dispersión.

Otra contribución a la entalpía de red es la **interacción de van der Waals** entre los iones y las moléculas, las débiles interacciones intermoleculares que son responsables de la formación de fases condensadas de especies eléctricamente neutras. Una contribución significativa y a veces dominante de este tipo es la **interacción de dispersión** (la "interacción de London"), la cual surge de las fluctuaciones transitorias en la densidad electrónica (y, en consecuencia, del momento dipolar eléctrico instantáneo) en una molécula que da lugar a una fluctuación de la densidad electrónica (y al momento dipolar) en una molécula vecina, y a la interacción atractiva entre estos dos dipolos eléctricos instantáneos. Se espera que la energía potencial molar de esta interacción, V, varíe de acuerdo con

$$V = -\frac{N_A C}{d_0^6} \tag{3.3}$$

La constante C depende de la sustancia. Para iones de baja polarizabilidad, esta contribución es de aproximadamente 1% de la contribución culómbica y se ignora en los cálculos elementales de entalpías de red de sólidos iónicos; sin embargo, para iones altamente polarizables, como I^- y Tl^+, tales términos pueden hacer contribuciones significativas de varios puntos porcentuales.

3.13 Comparación entre los valores experimentales y teóricos de la entalpía de red

Puntos clave: Para compuestos formados a partir de elementos con $\Delta\chi > 2$, el modelo iónico por lo general es válido y los valores derivados de la entalpía de red utilizando la ecuación de Born-Mayer y los ciclos de Born-Haber son similares. Para estructuras formadas con pequeñas diferencias en electronegatividad e iones polarizables puede haber contribuciones adicionales no iónicas al enlace.

La concordancia entre la entalpía de red experimental y el valor calculado con el modelo iónico del sólido (en la práctica, a partir de la ecuación de Born-Mayer) proporciona una medida del grado en que el sólido es iónico. La tabla 3.9 ofrece una lista de algunas entalpías de red calculadas y medidas. El modelo iónico será razonablemente válido si $\Delta\chi > 2$, aunque el enlace se volverá cada vez más covalente si $\Delta\chi < 2$. No obstante, debe recordarse que el criterio de electronegatividad ignora la función de polarizabilidad de los iones. Así, los halogenuros de los metales alcalinos presentan una excelente concordancia con el modelo iónico, la mejor con el ion halogenuro menos polarizable (F^-) formado a partir del altamente electronegativo átomo de F, mientras que la peor se observa con el ion altamente polarizable I^- formado a partir del átomo de I, el menos electronegativo. Esta tendencia también se refleja en la entalpía de red para los halogenuros de plata de la tabla 3.9. La discrepancia entre los valores experimentales y los teóricos es mayor para el yodo, lo cual indica deficiencias importantes en el modelo iónico para este compuesto. En adición, la concordancia es mucho más pobre con la plata que con el litio ya que la electronegatividad de la plata ($\chi = 1.93$) es mucho mucho mayor que la del litio ($\chi = 0.98$), y se esperaría una covalencia significativa en el enlace.

No siempre es claro si la electronegatividad de los átomos o la polarizabilidad de los iones resultantes debe utilizarse como criterio. La peor concordancia con el modelo iónico resulta ser para las combinaciones catión polarizable-anión polarizable, que son sustancialmente covalentes; no obstante, aquí de nuevo la diferencia entre las electronegatividades de los elementos que constituyen al cristal es pequeña y no está claro si la electronegatividad o la polarizabilidad proporcionan el mejor criterio.

Cálculos como el del ejemplo 3.13 se utilizaron para predecir la estabilidad de los primeros compuestos de los gases nobles. El compuesto iónico $(O_2)^+ PtF_6^-$ se obtuvo de la reacción del oxígeno con PtF_6. Una comparación de las energías de ionización del O_2 (1 176 kJ mol^{-1}) y

Tabla 3.9 Comparación entre las entalpías de red experimentales y teóricas para estructuras tipo sal gema

	ΔH_{red}^{calc}/ (kJ mol^{-1})	ΔH_{red}^{exp}/ (kJ mol^{-1})	$(\Delta H_{red}^{exp} - \Delta H_{red}^{calc})$/ (kJ mol^{-1})
LiF	1029	1030	6
LiCl	834	853	19
LiBr	788	807	19
LiI	730	757	27
AgF	920	953	33
AgCl	832	903	71
AgBr	815	895	80
AgI	777	882	105

Ejemplo 3.13 Uso de la ecuación de Born-Mayer para decidir acerca de la estabilidad teórica de compuestos desconocidos

Decida si es probable que exista el sólido ArCl.

Respuesta La consideración de un ciclo de Born-Haber para la síntesis de ArCl mostraría dos incógnitas: la entalpía de formación de ArCl y su entalpía de red. Es posible estimar la entalpía de red de un ArCl puramente iónico si se aplica la ecuación de Born-Mayer con la suposición de que el radio de Ar^+ se encuentra a la mitad de los valores del de Na^+ y del de K^+; esto es, la entalpía de red se encuentra entre los valores de la del NaCl y del KCl, a aproximadamente 745 kJ mol^{-1}. De este modo, si se toman valores de la entalpía de atomización para el Ar y Cl_2 como 0 y 122 kJ mol^{-1}, respectivamente, la entalpía de ionización de Ar como 1524 kJ mol^{-1} y la afinidad electrónica del Cl como 356 kJ mol^{-1} se obtendría $\Delta_f H^\ominus$(ArCl, s) = +545 kJ mol^{-1}. Es decir, se predice que el compuesto será muy inestable respecto a sus elementos, sobre todo porque la gran entalpía de ionización del Ar no se ve compensada por la entalpía de red.

Autoevaluación 3.13 Realice una predicción acerca de las probabilidades de que exista el $CsCl_2$ con la estructura de fluorita.

del Xe (1 169 kJ mol^{-1}) muestra que son casi idénticas, y se esperaría que los tamaños de Xe^+ y O_2^{2+} fueran similares, lo cual permite estimar entalpías de red semejantes para sus compuestos. Por tanto, una vez establecido que el O_2 reacciona con hexafluoruro de platino, podría predecirse que el Xe también debería de hacerlo, como en realidad lo hace, para dar un compuesto iónico que, según se cree, contiene $XeF^+Pt_6^-$. Pueden emplearse cálculos similares para predecir la estabilidad, de una manera alterna, para una amplia variedad de compuestos —por ejemplo, la estabilidad de los monohalogenuros alcalinotérreos como MgCl—. Los cálculos basados en las entalpías de red de Born-Mayer y en los ciclos de Born-Haber muestran que no se esperaría que un compuesto semejante fuera estable, desproporcionándose en Mg y $MgCl_2$. Nótese que los cálculos de este tipo sólo proporcionan una estimación de las entalpías de formación de compuestos iónicos y, en consecuencia, cierta idea de la estabilidad termodinámica de un compuesto. Aun así, será posible aislar un compuesto termodinámicamente inestable si su descomposición es muy lenta.

3.14 Ecuación de Kapustinskii

Punto clave: La ecuación de Kapustinskii se usa para estimar entalpías de red de compuestos iónicos y para obtener una medida de los radios termoquímicos de los iones constituyentes.

A.F. Kapustinskii observó que si las constantes de Madelung para diversas estructuras se dividen entre el número de iones por unidad fórmula, n,[8] se obtiene aproximadamente el mismo valor para todas ellas. También notó que el valor así obtenido se incrementa con el número de

[8] *N. del R. T.*: Por ejemplo, en una unidad fórmula de KNO_3 hay dos iones, un catión K^+ y un anión nitrato, por lo que $n = 2$.

coordinación. En consecuencia, como el radio iónico también aumenta con el número de coordinación, puede esperarse que la variación en A/nd_0 de una estructura a otra sea muy pequeña. Esta observación llevó a Kapustinskii a proponer que existe un estructura de sal gema hipotética que es energéticamente equivalente a la verdadera estructura de cualquier sólido iónico y, por ende, que la entalpía de red puede calcularse si se hace uso de la constante de Madelung para la sal gema y los radios iónicos apropiados para la coordinación (6,6). La expresión resultante se denomina **ecuación de Kapustinskii**:

$$\Delta H_{\text{red}} = \frac{n|z_A z_B|}{d_0}\left(1 - \frac{d}{d_0}\right)\mathcal{K} \qquad (3.4)$$

En esta ecuación, $\mathcal{K} = 1.21 \times 10^5$ kJ pm mol^{-1}

La ecuación de Kapustinskii puede utilizarse para estimar los valores numéricos de los "radios" de iones moleculares no esféricos, ya que sus valores pueden ajustarse hasta que el valor calculado de la entalpía de red concuerde con el obtenido en forma experimental a partir del ciclo de Born-Haber. Los parámetros autoconsistentes obtenidos de esta manera se llaman **radios termoquímicos** (tabla 3.10). Pueden emplearse para estimar entalpías de red, y en consecuencia entalpías de formación, de una amplia gama de compuestos sin necesidad de conocer su estructura, suponiendo que los enlaces son esencialmente iónicos.

Ejemplo 3.14 Uso de la ecuación de Kapustinskii

Estime la entalpía de red del nitrato de potasio, KNO_3.

Respuesta Para usar la ecuación de Kapustinskii necesitamos el número de iones por unidad de fórmula ($n = 2$), sus números de carga $z_{K^+} = +1$ y $z_{NO_3^-} = -1$, así como la suma de sus radios termoquímicos 138 pm + 189 pm = 327 pm. Entonces, con $d = 34.5$ pm,

$$\Delta H_{\text{red}} = \frac{2 \times |(+1)(-1)|}{327\text{pm}} \times \left(1 - \frac{34.5\text{pm}}{327\text{pm}}\right) \times (1.21 \times 10^5 \text{ kJ pm mol}^{-1})$$
$$= 622 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Autoevaluación 3.14 Estime la entalpía de red del sulfato de calcio, $CaSO_4$.

3.15 Consecuencias de las entalpías de red

La ecuación de Born-Mayer muestra que, para un tipo de red dado (un valor dado de A), la entalpía de red aumenta con el incremento en los números de la carga iónica (como $|z_A z_B|$). La entalpía de red también se incrementa a medida que los iones se aproximan entre sí y la escala de la red disminuye. Las energías que varían como el **parámetro electrostático**, ξ (xi),

$$\xi = \frac{|z_A z_B|}{d_0} \qquad (3.5)$$

(que a menudo se escribe de manera más concisa como $\xi = z^2/d$) son ampliamente aceptadas en química inorgánica como indicadores de que un modelo iónico es apropiado. En esta sección consideraremos tres consecuencias de la entalpía de red y su relación con el parámetro electrostático.

(a) Estabilidades térmicas de sólidos iónicos

Punto clave: Las entalpías de red pueden utilizarse para explicar las propiedades químicas de muchos sólidos iónicos, incluida su descomposición térmica.

El aspecto particular considerado aquí es la temperatura que se necesita para dar origen a la descomposición térmica de los carbonatos (aunque los argumentos pueden extenderse con facilidad a muchos sólidos inorgánicos):

$$MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g)$$

Tabla 3.10 Radios termoquímicos de iones, r/pm

Elementos del grupo principal

BeF_2^{2-} 245	BF_4^- 228	CO_3^{2-} 185	NO_3^- 189	OH^- 140	
		CN^- 182	NO_2^- 155	O_2^{2-} 180	
			PO_4^{3-} 238	SO_4^{2-} 230	ClO_4^- 236
			AsO_4^{3-} 248	SeO_4^{2-} 243	
			SbO_4^{3-} 260	TeO_4^{2-} 254	IO_4^- 249
					IO_3^- 182

Iones complejos *Oxoaniones de metales d*

$[TiCl_6]^{2-}$ 248	$[IrCl_6]^{2-}$ 254	$[SiF_6]^{2-}$ 194	$[GeCl_6]^{2-}$ 243	CrO_4^{2-} 230	MnO_4^- 240
$[TiBr_6]^{2-}$ 261	$[PtCl_6]^{2-}$ 259	$[GeF_6]^{2-}$ 201	$[SnCl_6]^{2-}$ 247	MoO_4^{2-} 254	
$[ZrCl_6]^{2-}$ 247			$[PbCl_6]^{2-}$ 248		

Fuente: A.F. Kapustinskii, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1956, **10**, 283.

Tabla 3.11 Datos de descomposición para carbonatos*

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
$\Delta G^\ominus$/(kJ mol^{-1})	+48.3	+130.4	+183.8	+218.1
$\Delta H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	+100.6	+178.3	+234.6	+269.3
$\Delta S^\ominus$/(JK^{-1} mol^{-1})	+175.0	+160.6	+171.0	+172.1
$\theta_{descomp}$/°C	300	840	1 100	1 300

* Los datos son para la reacción $MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g)$ a 298 K. θ es la temperatura requerida para alcanzar $p(CO_2) = 1$ bar y han sido estimados a partir de datos termodinámicos a 298 K.

El carbonato de magnesio, por ejemplo, se descompone cuando se calienta alrededor de 300° C, mientras que el carbonato de calcio se descompondrá sólo si la temperatura alcanza los 800° C. Las temperaturas de descomposición de compuestos térmicamente inestables (como los carbonatos) aumentan con el radio de los cationes (tabla 3.11). En general, los cationes grandes estabilizan aniones grandes (y viceversa).

La influencia de la estabilización de un catión grande en un anión inestable puede explicarse en términos de las tendencias en las entalpías de red. Primero, notamos que las temperaturas de descomposición de compuestos sólidos inorgánicos pueden analizarse en términos de sus energías de Gibbs de descomposición en productos específicos. La energía de Gibbs estándar para la descomposición de un sólido, $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, se vuelve negativa cuando el segundo término a la derecha excede al primero, lo cual ocurre cuando la temperatura rebasa

$$T = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus} \qquad (3.6)$$

En muchos casos basta con considerar sólo las tendencias en la entalpía de reacción, ya que la entropía es esencialmente independiente de M porque es dominada por la formación de CO_2 gaseoso. La entalpía estándar de descomposición del sólido es

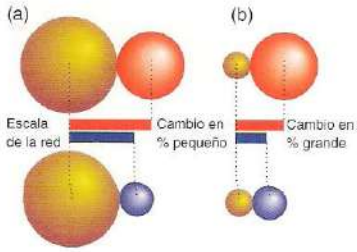


Figura 3.45 Representación muy exagerada del cambio en el parámetro de red *d* para cationes de diferente radio. (a) Cuando el anión cambia de tamaño (como en el caso en el que CO_3^{2-} se descompone en O^{2-} y CO_2, por ejemplo) y el catión es grande, el parámetro de red se modifica en una pequeña cantidad. (b) Si el catión es pequeño, sin embargo, la carga relativa en el parámetro de red será grande y la descomposición resultará más favorable en términos termodinámicos.

$$\Delta H^{\circ} \approx \Delta_{\text{descomp}}H + \Delta H_{\text{red}}(MCO_3, s) - \Delta H_{\text{red}}(MO, s)$$

donde $\Delta_{\text{descomp}}H$ es el cambio de entalpía para la descomposición en fase gaseosa del CO_3^{2-}:

$$CO_3^{2-}(g) \rightarrow O^{2-}(g) + CO_2(g)$$

Puesto que $\Delta_{\text{descomp}}H$ es grande y positivo, la entalpía global de la reacción es positiva (la descomposición es endotérmica), pero resultará menos fuertemente positiva si la entalpía de red del óxido es marcadamente mayor que la del carbonato porque entonces $\Delta H_{\text{red}}(MCO_3, s) - \Delta H_{\text{red}}(MO, s)$ se vuelve negativo. De esto se infiere que la temperatura de descomposición será baja para óxidos que tienen entalpías de red relativamente altas comparadas con los carbonatos que les generan. Los compuestos para los cuales esto es cierto poseen cationes pequeños con una carga elevada, como Mg^{2+}, lo cual explica por qué un catión pequeño incrementa más la entalpía de red de un óxido que la de un carbonato.

En la figura 3.45 se ilustra por qué un catión pequeño tiene una influencia más significativa en el cambio de entalpía de red a medida que varía el tamaño del catión. El *cambio* en la separación es relativamente pequeño cuando el compuesto original tiene inicialmente un catión grande. Como lo muestra dicha figura en una forma exagerada, cuando el catión es muy grande el cambio de tamaño del anión difícilmente afecta la escala de la red. Por consiguiente, con un anión inestable poliatómico la diferencia en la entalpía de red resulta más significativa y favorable para la descomposición cuando el catión es pequeño que cuando es grande.

La diferencia en la entalpía de red entre MO y MCO_3 es magnificada por una carga más grande en el catión de acuerdo con $\Delta H_{\text{red}} \propto z_A z_B/d$. Como resultado de lo anterior, la descomposición térmica de un carbonato ocurrirá a temperaturas más bajas si contiene un catión con mayor carga. Un efecto de esta dependencia en la carga del catión es que los carbonatos alcalinotérreos (M^{2+}) se descomponen a temperaturas más bajas que las correspondientes para carbonatos de los metales alcalinos (M^+).

Ejemplo 3.15 Evaluación de la dependencia de la estabilidad en el radio iónico

Presente un argumento para explicar por qué cuando se queman en oxígeno, el litio forma el óxido Li_2O pero el sodio forma el peróxido Na_2O_2.

Respuesta Como el pequeño ion Li^+ da como resultado Li_2O con una entalpía de red más favorable (en comparación con M_2O_2) que Na_2O, la reacción de descomposición $M_2O_2(s) \rightarrow M_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ está termodinámicamente más favorecida para el Li_2O_2 que para el Na_2O_2.

Autoevaluación 3.15 Realice una predicción del orden de temperaturas de descomposición de los sulfatos de los metales alcalinotérreos en la reacción $MSO_4(s) \rightarrow MO(s) + SO_3(g)$.

El empleo de un catión grande para estabilizar un anión grande que de otra manera es susceptible de descomponerse formando una especie aniónica más pequeña se utiliza ampliamente entre los químicos inorgánicos para preparar compuestos que de otra manera serían termodinámicamente inestables. Por ejemplo, los aniones interhalogenados, como ICl_4^-, se obtienen mediante la oxidación de iones I^- por Cl_2, aunque son susceptibles de sufrir la reacción inversa:

$$MI(s) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons MICl_4(s) \rightarrow MCl(s) + ICl(g) + Cl_2(g)$$

Para desfavorecer la descomposición se utiliza un catión grande con el fin de reducir la diferencia en entalpías de red entre $MICl_4$ y MCl/MI. Los metales alcalinos como el potasio, el rubidio y el cesio pueden emplearse en algunos casos, pero incluso es mejor hacer uso de un ion alquilamonio, realmente voluminoso, como el $N^tBu_4^+$.

(b) Estabilidades de los estados de oxidación

Punto clave: Las estabilidades relativas de los diferentes estados de oxidación en sólidos pueden predecirse a partir de las consideraciones para la entalpía de red.

Puede usarse un argumento similar para explicar la observación general de que los estados de oxidación altos son estabilizados por iones pequeños. En particular, el flúor tiene mayor capacidad que los otros halógenos para estabilizar los estados de oxidación altos de los metales. En conse-

cuencia, los halogenuros conocidos de Ag(II), Co(III) y Mn(IV) son los fluoruros. Otra señal de la reducción de la estabilidad de los halogenuros más pesados de metales en estados de oxidación alto es que los yoduros de Cu(II) y Fe(III) se descomponen al permanecer a temperatura ambiente (a CuI y FeI_2). El oxígeno también es una especie muy efectiva para estabilizar los estados de oxidación más altos de los elementos, debido a la alta carga y al pequeño tamaño del ion O^{2-}.

Para explicar estas observaciones, considérese la reacción

$$MX(s) + \tfrac{1}{2}X_2(g) \rightarrow MX_2(s)$$

donde X es un halógeno. El propósito es demostrar por qué esta reacción es más espontánea para X = F. Si se ignoran las contribuciones de la entropía, se deberá demostrar que la reacción es más exotérmica para el flúor.

Una contribución a la entalpía de reacción es la conversión de $\frac{1}{2}X_2$ a X^-. A pesar de que el flúor tiene una afinidad electrónica más baja que el cloro, esta etapa es más exotérmica para X = F que para X = Cl porque la entalpía de enlace del F_2 es más baja que la del Cl_2; sin embargo, las entalpías de red desempeñan el papel más importante. En la conversión de MX a MX_2, el número de carga del catión aumenta de +1 a +2, de modo que la entalpía de red aumenta; no obstante, conforme el radio del anión se incrementa, esta diferencia en las dos entalpías de red disminuye y la contribución exotérmica a la reacción global también se reduce. Por consiguiente, tanto la entalpía de red como la de formación de X^- llevan a una reacción menos exotérmica a medida que el halógeno cambia de F a I. Siempre que los factores de la entropía sean similares, lo cual es plausible, se espera un aumento en la estabilidad termodinámica de MX en relación con MX_2 al ir de X = F a X = I hacia abajo en el grupo 17. En consecuencia, muchos yoduros no existen para metales en sus estados de oxidación más altos, y compuestos como $Cu^{2+}(I^-)_2$, $TI^{3+}(I^-)_3$ y VI_5 se desconocen, mientras que los fluoruros correspondientes CuF_2, TIF_3 y VF_5 se obtienen con facilidad. En efecto, el metal en el estado de oxidación alto oxida los iones I^- a I_2, dando como resultado la formación de un estado de oxidación para el metal más bajo, como Cu(I), TI(I) y V(III) en los yoduros de esos metales.

(c) Solubilidad

Punto clave: Las solubilidades de las sales pueden racionalizarse considerando las entalpías de red y de hidratación.

Las entalpías de red desempeñan una función en las solubilidades, ya que la disolución implica destruir la red; sin embargo, la tendencia es mucho más difícil de analizar que para el caso de las reacciones de descomposición. Una regla razonablemente bien obedecida es que *los compuestos que contienen iones con radios muy diferentes son solubles en agua*; por el contrario, las sales menos solubles en agua son las de iones con radios similares; es decir, en general *la diferencia de tamaño favorece la solubilidad en agua*. Se encuentra empíricamente que un compuesto iónico MX tiende a ser muy soluble cuando el radio de M^+ es más pequeño que el de X^- en alrededor de 80 pm.

Dos series de compuestos conocidos ilustran esas tendencias. En análisis gravimétrico, el Ba^{2+} se usa para precipitar SO_4^{2-} y las solubilidades de los sulfatos del grupo 2 se reducen de $MgSO_4$ a $BaSO_4$. En contraste, la solubilidad de los hidróxidos del grupo 2 aumenta hacia abajo en el grupo: el $Mg(OH)_2$ es la poco soluble "leche de magnesia", pero el $Ba(OH)_2$ puede utilizarse como un hidróxido soluble para la preparación de soluciones de HO^-. El primer caso muestra que un anión grande requiere un catión grande para la precipitación, mientras que el segundo muestra que un anión pequeño requiere un catión pequeño para la precipitación.

Antes de racionalizar estas observaciones, se debe hacer notar que la solubilidad de un compuesto iónico depende de la energía de Gibbs para el proceso

$$MX(s) \rightarrow M^+(ac) + X^-(ac)$$

En el proceso, las interacciones responsables para la entalpía de red de MX se reemplazan por la hidratación (y por la solvatación en general) de los iones; sin embargo, el balance exacto de los efectos de la entalpía y la entropía es delicado y difícil de evaluar, en particular porque el cambio de entropía depende también del grado de ordenación de las moléculas del disolvente que es provocado por la presencia del soluto disuelto. Los datos de la figura 3.46 sugieren que las consideraciones de entalpía son importantes por lo menos en algunos casos, pues la gráfica muestra que hay una correlación entre la entalpía de disolución de una sal y la diferencia en las entalpías de hidratación de los dos iones. Si el catión tiene una entalpía de hidratación *más grande que su*

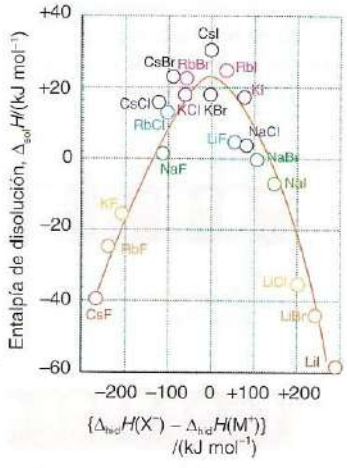


Figura 3.46 Correlación entre las entalpías de disolución de halogenuros y las diferencias entre las entalpías de hidratación de los iones. La disolución es más exotérmica cuando la diferencia es grande.

anión asociado (lo cual refleja su diferencia en tamaños) o viceversa, la disolución de la sal será exotérmica (y reflejará el equilibrio de solubilidad).

La variación en la entalpía puede explicarse al usar el modelo iónico. La entalpía de red es inversamente proporcional a la distancia entre los centros de los iones:

$$\Delta H_{\text{red}} \propto \frac{1}{r_+ + r_-}$$

No obstante, la entalpía de hidratación, en la que cada ion es hidratado de manera individual, es la suma de las contribuciones iónicas individuales:

$$\Delta_{\text{hid}} H \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$$

Si el radio de un ion es pequeño, el término en la entalpía de hidratación para ese ion será grande; sin embargo, en la expresión para la entalpía de red un ion pequeño no puede hacer por sí solo que el denominador de la expresión sea pequeño. De esta manera, un ion pequeño puede dar como resultado una entalpía de hidratación grande pero no necesariamente lleva a una entalpía de red grande, de modo que la asimetría en los tamaños de los iones puede dar lugar a una disolución exotérmica. Si ambos iones son pequeños, tanto la entalpía de red como la de hidratación podrán ser grandes, y la disolución podría no ser muy exotérmica.

Ejemplo 3.16 Explicación de las tendencias en la solubilidad de compuestos del bloque s

¿Cuál es la tendencia en las solubilidades de los carbonatos de los metales del grupo 2?

Respuesta El anión CO_3^{2-} tiene un radio grande y posee el mismo nivel de carga (2) que los cationes M^{2+} de los elementos del grupo 2. Se predice que el carbonato menos soluble del grupo será el del catión más grande, Ra^{2+}, y se espera que el más soluble sea el carbonato del catión más pequeño, Mg^{2+} (el berilio tiene un carácter demasiado covalente en su enlace para incluirlo en este análisis). Aunque el carbonato de magnesio es más soluble que el de radio, resulta muy poco soluble: su constante de solubilidad (su producto de solubilidad: K_{ps}) es de sólo 3×10^{-8}.[9]

Autoevaluación 3.16 ¿Qué sustancia sería más soluble en agua, $NaClO_4$ o $KClO_4$?

Estructuras electrónicas de los sólidos

En las secciones anteriores se han planteado conceptos asociados con las estructuras y las consideraciones energéticas de los sólidos iónicos; en ellas era necesario tomar en cuenta arreglos casi infinitos de iones y las interacciones entre ellos. De manera similar, para comprender las estructuras electrónicas de los sólidos y las propiedades derivadas como la conductividad de electricidad, el magnetismo y muchos efectos ópticos, es necesario considerar las interacciones de los electrones entre sí y los arreglos iónicos extendidos. Un enfoque sencillo consiste en tratar a un sólido como una sola molécula enorme y extender las ideas de la teoría de orbitales moleculares presentadas en el capítulo 2 para números muy grandes de orbitales. En capítulos posteriores se usan conceptos similares para entender otras propiedades clave de los arreglos tridimensionales de centros que interactúan de manera electrónica, como el ferromagnetismo, la superconductividad y los colores de los sólidos.

3.16 Conductividades de sólidos inorgánicos

Puntos clave: Un conductor metálico es una sustancia con una conductividad eléctrica que disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que un semiconductor es una sustancia con una conductividad eléctrica que aumenta con el incremento de temperatura.

[9] *N. del R. T.*: Este valor señalado por los autores para el carbonato de magnesio es ostensiblemente menor al descrito en múltiples fuentes; sin embargo, si se consideran todos los valores que aparecen en tablas se corrobora que el modelo funciona razonablemente bien. Considere la siguiente serie de valores de K_{ps}: $Mg = 2 \times 10^{-5}$; $CaCO_3 = 3.3 \times 10^{-9}$; $SrCO_3 = 5.4 \times 10^{-10}$; $BaCO_3 = 2.0 \times 10^{-9}$ (fuente: G. Aylward, T. Findlay. *S. I. Chemical data*. John Wiley & Sons Australia, Ltd. Año 2002. 5a. ed.).

La teoría de orbitales moleculares de moléculas pequeñas puede extenderse para explicar las propiedades de los sólidos, que son agregados de un número casi infinito de átomos. Este enfoque tiene un éxito sorprendente para describir a los metales; así, se puede utilizar para explicar su brillo característico, su buena conductividad eléctrica y térmica y su maleabilidad. Todas estas propiedades surgen de la capacidad de los átomos para aportar electrones a un "mar" común. El brillo y las conductividades eléctricas se basan en la movilidad de estos electrones como respuesta al campo eléctrico oscilante de un rayo de luz incidente o a una diferencia de potencial. La alta conductividad térmica también es consecuencia de la movilidad electrónica, ya que un electrón puede colisionar con un átomo que está vibrando, tomar su energía y transferirla a otro átomo en cualquier parte del sólido. La facilidad con la cual los metales pueden deformarse mecánicamente es otro aspecto de la movilidad electrónica, ya que el mar de electrones se reajusta con rapidez a una deformación del sólido y continúa uniendo a los átomos.

La conducción electrónica también es característica de los semiconductores. El criterio para distinguir entre un metal y un semiconductor es la dependencia de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura (figura 3.47):

Un **conductor metálico** es una sustancia con una conductividad eléctrica que *disminuye* con el aumento de temperatura.

Un **semiconductor** es una sustancia con una conductividad eléctrica que *se incrementa* con el aumento de temperatura.

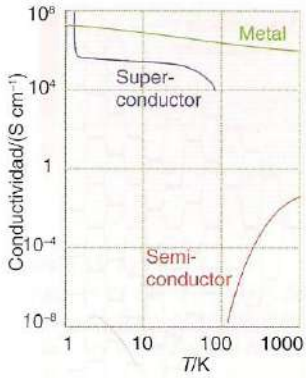


Figura 3.47 La variación de la conductividad eléctrica de una sustancia con la temperatura es la base para clasificarla como conductor metálico, semiconductor o superconductor.

También suele ocurrir (si bien no es el criterio para distinguirlos) que las conductividades de los metales a temperatura ambiente son más altas que las de los semiconductores. La tabla 3.47 muestra valores típicos. Un sólido **aislante** es una sustancia con una conductividad eléctrica muy baja; sin embargo, cuando esa conductividad se mide, se ve que aumenta con la temperatura, como en el caso de un semiconductor. Por consiguiente, para algunos propósitos es posible ignorar la clasificación "aislante" y así tratar a todos los sólidos como metales o como semiconductores. Los **superconductores** constituyen una clase especial de materiales que tienen una resistencia eléctrica por debajo de una temperatura crítica.

3.17 Bandas formadas mediante traslapo orbital

La idea central en la que se basa la descripción de la estructura electrónica de los sólidos es que los electrones de valencia proporcionados por los átomos se diseminan a través de la estructura completa. Este concepto se expresa de manera más formal al hacer una simple extensión de la teoría de OM, en la cual el sólido es tratado como una molécula indefinidamente grande. En la física del estado sólido, este enfoque se denomina **aproximación de enlace firme** (o **fuerte**). La descripción en términos de electrones deslocalizados puede también usarse para describir sólidos no metálicos; por lo tanto, primero mostraremos cómo se describen los metales en términos de orbitales moleculares y después demostraremos que los mismos principios pueden aplicarse, si bien con un resultado diferente, a sólidos iónicos y moleculares.

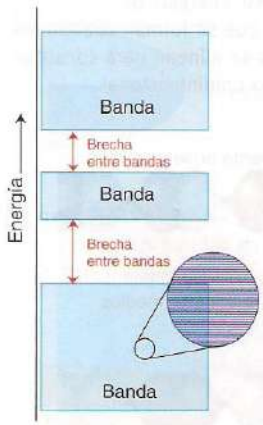


Figura 3.48 La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por una serie de bandas de orbitales separados por brechas de energía en las que no hay orbitales.

(a) Formación de bandas por traslapo orbital

Punto clave: El traslapo de orbitales atómicos en sólidos da origen a bandas de niveles de energía separados por brechas.

El traslapo de una gran cantidad de orbitales atómicos en un sólido da lugar a un gran número de orbitales moleculares cuya separación en energía es pequeña y permite la formación de una **banda** casi continua de niveles de energía (figura 3.48). Las bandas están separadas por **brechas entre bandas**, que son valores de la energía para los cuales no hay orbitales moleculares.

La formación de bandas puede entenderse si se considera una línea de átomos y se supone que cada átomo posee un orbital *s* que traslapa los orbitales *s* de sus vecinos inmediatos (figura 3.49). Cuando la línea consiste de sólo dos átomos, hay un orbital molecular de enlace y uno de antienlace; pero cuando un tercer átomo se les une, hay tres orbitales. El orbital central del conjunto es de no enlace y los dos externos son de baja y de alta energía, respectivamente. A medida que se agregan más átomos, cada uno de ellos contribuye con un orbital atómico y, por lo tanto, se irá formando cada vez un orbital molecular más. El orbital de más baja energía no tiene nodos entre átomos vecinos, el orbital de energía más alta tiene un nodo entre cada par de vecinos y los orbitales restantes tienen sucesivamente 1, 2,... nodos internucleares y una correspondiente gama de energías entre estos dos extremos.

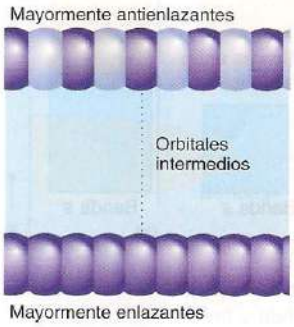


Figura 3.49 Puede pensarse que una banda se forma a partir del acercamiento sucesivo de los átomos para integrar una línea. *N* orbitales atómicos generarán *N* orbitales moleculares.

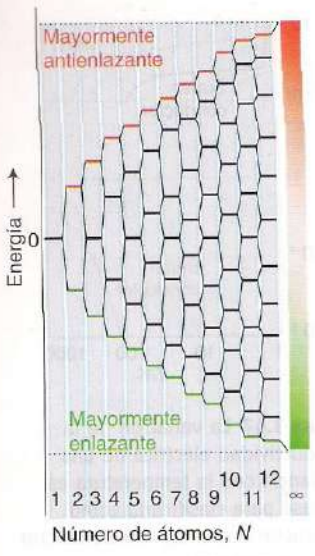


Figura 3.50 Energías de los orbitales que se forman cuando los N átomos se alínean para constituir un arreglo unidimensional.

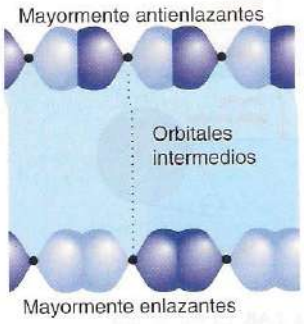


Figura 3.51 Ejemplo de una banda p en un sólido unidimensional.

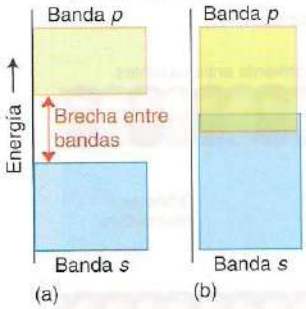


Figura 3.52 (a) Bandas s y p de un sólido y brecha entre ellas. El que haya de hecho una brecha, dependerá de la separación de los orbitales s y p de los átomos y de la fuerza de la interacción entre ellos en el sólido. (b) Si la interacción es fuerte, las bandas serán anchas y podrán traslaparse.

El ancho total de la banda, que permanece finita incluso cuando N se aproxima al infinito (como se muestra en la figura 3.50), depende de la fuerza de la interacción entre los átomos vecinos. Cuanto mayor es la fuerza de la interacción (en términos generales, cuanto mayor es el grado de traslapo entre vecinos), mayor es la separación de energía del orbital sin nodos y el orbital con todos los nodos; sin embargo, cualquiera que sea el número de orbitales atómicos utilizados para formar los orbitales moleculares, sólo hay una diseminación finita de energías orbitales (según se describe en la figura 3.50). De esto se infiere que la separación en la energía entre orbitales vecinos debe aproximarse a cero conforme N se acerca al infinito; de lo contrario, la gama de energías orbitales no podría ser finita. Es decir, una banda consiste en un número contable aunque casi contínuo de niveles de energía.

La banda recién descrita se construye a partir de orbitales s y se llama **banda s**. Si hay orbitales p disponibles, podrá construirse una **banda p** a partir de su traslapo, como se muestra en la figura 3.51. Debido a que los orbitales p se ubican más arriba en energía que los orbitales s de la misma capa de valencia, a menudo hay una brecha de energía entre las bandas s y p (figura 3.52); sin embargo, si las bandas se despliegan en un amplio intervalo de energía y las energías s y p atómicas son similares (como suele ser el caso), las dos bandas se traslaparán. La **banda *d*** se construye de manera similar y es debida al traslapo de orbitales d. Nótese que la formación de bandas no se restringe a los átomos simples. El traslapo de orbitales s, p y d puede ocurrir en muchos compuestos sólidos, en particular para los orbitales de valencia espacialmente más demandantes, formando bandas. De esta manera, la descripción de niveles de energía en cualquier material sólido puede expresarse en términos de bandas.

Ejemplo 3.17 Identificación del traslapo orbital

Decida si cualquiera de los orbitales d del titanio en TiO (con la estructura de sal gema) puede traslaparse para formar una banda.

Respuesta Observe la figura 3.53, que muestra una cara de la estructura de sal gema con el orbital d_{xy} trazado en cada átomo de Ti. Los lóbulos de esos orbitales apuntan directamente hacia cada uno de los demás y se traslaparán para dar una banda. De manera similar, los orbitales d_{zx} y d_{yz} se traslapan en las direcciones perpendiculares a las caras xz y yz.

Autoevaluación 3.17 ¿Qué orbitales d tienen la forma apropiada para traslaparse en un metal que posee una estructura cúbica simple?

(b) Nivel de Fermi

Punto clave: El nivel de Fermi es el estado más alto ocupado en un sólido a $T = 0$.

De acuerdo con el principio de construcción progresiva, a $T = 0$ los electrones van a ocupar los orbitales moleculares individuales que constituyen las bandas. Si cada átomo proporciona un electrón s, a $T = 0$ se ocuparán los $\frac{1}{2}N$ orbitales más bajos en energía. El orbital más alto ocupado a $T = 0$ se llama **nivel de Fermi** y se ubica cerca del centro de la banda (figura 3.54). Cuando la banda no está llena en su totalidad, los electrones cercanos al nivel de Fermi pueden ser promovidos con facilidad hacia los niveles cercanos vacíos; como resultado de lo anterior, éstos se vuelven móviles y pueden viajar con relativa libertad a través del sólido, en cuyo caso la sustancia se transforma en un conductor eléctrico.

El sólido es, de hecho, un conductor *metálico*. Ya hemos visto que el criterio de la conducción metálica consiste en la reducción de la conductividad eléctrica conforme se aumenta la temperatura. Este comportamiento es el opuesto al que podríamos esperar si la conductividad estuviese gobernada por la promoción térmica de electrones por arriba del nivel de Fermi. El efecto antagónico que abate la conducción eléctrica puede identificarse una vez que reconocemos que la capacidad de un electrón para viajar sin dificultades a través del sólido en una banda de conducción depende de la uniformidad en el arreglo de los atómos. Un átomo que vibra vigorosamente en un sitio es equivalente a una impureza que provoca una interrupción en el orden de alineación de los orbitales. Esta disminución en la uniformidad reduce la capacidad del electrón para viajar de un lado del sólido a otro, de modo que la conductividad del sólido será menor que a $T = 0$. Si pensamos en el electrón como una entidad que se mueve a través del sólido, entonces podemos afirmar que está siendo "dispersado" por la vibración atómica. Esta dispersión del portador de la carga se eleva con el incremento de la temperatura a medida que se hacen más pronunciadas las vibraciones de la red, y ese incremento explica la dependencia inversa de la temperatura observada para la conductividad de los metales.

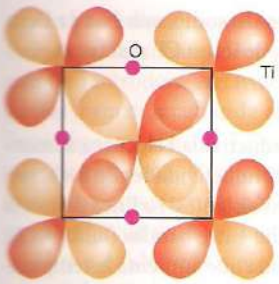


Figura 3.53 Una de las caras de la estructura tipo sal gema del TiO que muestra cómo puede tener lugar un traslapo para los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx}.

Figura 3.54 Si cada uno de los N átomos proporciona un electrón s, a $T = 0$ se ocuparán los $\frac{1}{2}N$ orbitales más bajos ubicándose el nivel de Fermi cerca del centro de la banda.

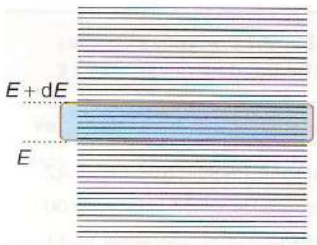


Figura 3.55 La densidad de estados es el número niveles de energía en un intervalo infinitesimal de energías entre E y $E + dE$.

(c) Densidades de estados

Punto clave: La densidad de estados no es uniforme a través de una banda: en la mayoría de los casos, los estados son más densos cerca del centro de la banda.

El número de niveles energéticos en un intervalo de energía dividido entre el ancho de ese intervalo se denomina **densidad de estados**, ρ (figura 3.55). La densidad de estados no es uniforme a través de una banda porque los niveles energéticos se aglutinan más estrechamente en ciertos valores de energías que en otros. Esta variación es evidente incluso en una dimensión para el centro de la banda por ejemplo, dado que en éste se exhibe una relativa escasez de orbitales (en contraste con los extremos, como puede verse en la figura 3.50). En tres dimensiones, la variación de la densidad de estados es más parecida a la que se muestra en la figura 3.56, con la mayor densidad de estados cerca del centro de la banda y la menor en los extremos. La razón de este comportamiento puede adscribirse al número de formas para producir una combinación lineal particular de orbitales atómicos. Hay una sola forma de constituir un orbital completamente enlazante (el extremo inferior de la banda) y una sola también para constituir un orbital completamente antienlazante (la parte superior). Sin embargo, hay muchas formas (en un arreglo tridimensional de átomos) para constituir un orbital molecular con una energía correspondiente al del interior de la banda.

La densidad de estados es cero en la propia brecha entre bandas —esto es, no hay niveles de energía en la brecha—; no obstante, en ciertos casos una banda llena y una banda vacía pueden coincidir en energía pero con una densidad de estados de cero en el sitio de su convergencia (figura 3.57). Los sólidos con esta estructura de banda se denominan **semimetales**.[10] Un ejemplo importante es el grafito, que es un semimetal en las direcciones paralelas a las placas de átomos de carbono.

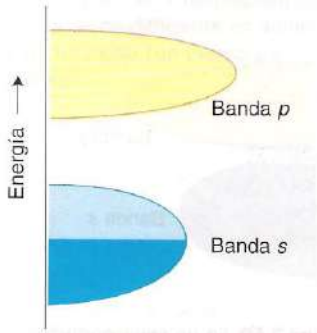


Figura 3.56 Densidades de estados típicas para dos bandas en un metal tridimensional.

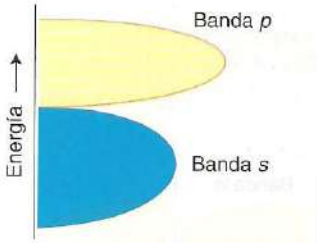


Figura 3.57 Densidades de estados en un semimetal.

(d) Aislantes

Punto clave: Un sólido aislante es un semiconductor con una brecha grande entre las bandas.

Un sólido será un aislante si hay presentes suficientes electrones para llenar por completo una de las bandas y hay una considerable brecha energética antes de que un orbital vacío se encuentre disponible (figura 3.58). En un cristal de cloruro de sodio, por ejemplo, los N iones Cl^- se encuentran casi en un contacto y sus orbitales de valencia $3s$ y los tres $3p$ se traslapan para formar una banda estrecha consistente en $4N$ niveles. Los iones Na^+ también están casi en contacto y también forman una banda. La electronegatividad del cloro es mucho mayor que la del sodio, razón por la cual su banda se ubicará por debajo de la de este último; la brecha entre estas bandas es de alrededor de 7 eV. Se deben de acomodar entonces un total de $8N$ electrones (siete de cada átomo de Cl, uno de cada átomo de Na), los cuales ingresan en la banda de cloro inferior y dejan vacía la banda del sodio. Como $kT \approx 0.03$ eV a temperatura ambiente, muy pocos electrones podrán ocupar los orbitales de la banda de sodio.

Por lo general pensamos acerca de un sólido molecular o iónico como consistente de iones o moléculas discretos; sin embargo, de acuerdo con la imagen que acabamos de decribir parece que debieran de considerarse como poseedores de una estructura de banda. Las dos perspectivas pueden conciliarse ya que es posible demostrar que una banda *llena* equivale a una suma de

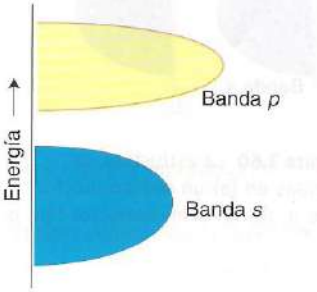


Figura 3.58 Estructura de un aislante típico: hay una brecha significativa entre la banda llena y la vacía.

[10] Este uso para el término *semimetal* debe distinguirse de su otro uso como sinónimo de metaloide. En el presente texto evitaremos este último uso.

las densidades electrónicas localizadas. Por ejemplo, en el cloruro de sodio una banda llena construida a partir de orbitales del Cl es equivalnte a una colección de iones Cl^- discretos.

Tabla 3.12 Algunas brechas entre bandas típicas a 298 K

Material	E_{brecha}/eV
Carbono (diamante)	5.47
Carburo de silicio	3.00
Silicio	1.11
Germanio	0.66
Arseniuro de galio	1.35
Arseniuro de indio	0.36

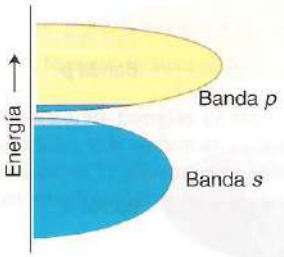


Figura 3.59 En un semiconductor intrínseco, la brecha entre bandas es tan pequeña que la distribución de Fermi da como resultado la población de algunos orbitales en la banda superior.

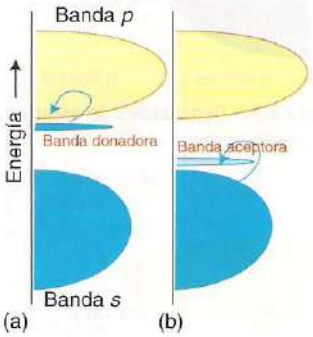


Figura 3.60 La estructura de bandas en (a) un semiconductor tipo n, (b) un semiconductor tipo p.

3.18 Semiconducción

La propiedad física característica de un semiconductor es que su conductividad eléctrica aumenta con el incremento de temperatura. A temperatura ambiente, las conductividades de los semiconductores suelen ser intermedias entre las de los metales y las de los aislantes. La línea divisoria entre aislantes y semiconductores es cuestión del tamaño de la brecha entre bandas (tabla 3.12); la propia conductividad es un criterio poco confiable porque, a medida que aumenta la temperatura, una sustancia dada puede tener en sucesión una conductividad baja, intermedia y alta. Los valores de la brecha entre bandas y de la conductividad que se toman como indicadores de la semiconducción más que del aislamiento dependen de la aplicación que a ser considerada.

(a) Semiconductores intrínsecos

Punto clave: La brecha entre bandas en un semiconductor controla la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura a través de una expresión tipo Arrhenius.

En un **semiconductor intrínseco**, la brecha de bandas es tan pequeña que la energía térmica da lugar a que algunos electrones pasen a poblar la banda superior vacía (figura 3.59). Esta ocupación de la banda de conducción introduce **huecos positivos**, equivalentes a una ausencia de electrones, en la banda más baja; el resultado es que el sólido se vuelve conductor. Un semiconductor a temperatura ambiente por lo general tiene una conductividad mucho más baja que un conductor metálico, debido a que sólo muy pocos electrones y huecos pueden actuar como transportadores de carga. La fuerte y creciente dependencia de la temperatura por parte de la conductividad sigue la dependencia exponencial de la temperatura tipo Boltzmann para la población de electrones de la banda superior.

De la forma exponencial de la población de la banda de conducción se infiere que la conductividad de un semiconductor debe mostrar una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius según

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_{brecha}/2kT} \tag{3.7}$$

Es decir, puede esperarse que la conductividad de un semiconductor siga a Arrhenius, con una energía de activación igual a la mitad de la brecha entre las bandas, $E_a \approx \frac{1}{2}E_{brecha}$. En la práctica, se encuentra que éste es el caso.

(b) Semiconductores extrínsecos

Puntos clave: Los semiconductores de tipo *p* son sólidos dopados con átomos que eliminan electrones de la banda de valencia; los semiconductores de tipo *n* son sólidos dopados con átomos que proveen electrones a la banda de conducción.

Un **semiconductor extrínseco** es una sustancia que constituye un semiconductor debido a la presencia de impurezas agregadas de manera intencional. El número de electrones transportados podrá incrementarse si pueden introducirse átomos con más electrones que el elemento que constituye la red por medio del proceso llamado **dopado**. Se necesitan niveles marcadamente bajos de concentración del elemento que está dopando —sólo un átomo del huésped por 10^9 del material anfitrión, aproximadamente—, de modo que es esencial desde un principio una muy alta pureza del elemento anfitrión.

Si los átomos de arsénico ($[Ar]4s^24p^3$) se introducen en un cristal de silicio ($[Ne]3s^23p^2$), estará disponible un electrón adicional por cada átomo dopante sustituto. Nótese que el proceso de dopado es *sustitucional* en el sentido de que el átomo que dopa toma el lugar de un átomo de Si en la estructura de silicio. Si los átomos donadores, los átomos de As, se hallan muy alejados entre sí, sus electrones estarán localizados y la banda de donadores será muy estrecha (figura 3.60a). Además, los niveles de átomos dopantes se ubicarán en una energía más alta que los electrones de valencia de la estructura anfitrión y la banda dopante llena suele encontrarse cerca de la banda de conducción vacía. Para $T > 0$, algunos de sus electrones serán promovidos térmicamente a la banda de conducción vacía; en otras palabras, la excitación térmica llevará a la transferencia de un electrón de un átomo de As a los orbitales vacíos en un átomo de Si vecino. Una vez aquí, le será posible migrar a través de la estructura a través de la banda formada por el traslapo Si-Si. Este proceso dará lugar a una **semiconductividad tipo n**, donde la *n* indica que los transportadores de carga están cargados negativamente (es decir, se trata de electrones).

Un procedimiento de sustitución alternativo consiste en dopar al silicio con átomos de un elemento con menos electrones de valencia, como el galio ($[Ar]4s^24p^1$). Un átomo dopante de este tipo introduce efectivamente huecos en el sólido. De manera más formal, los átomos dopantes forman una **banda aceptora** vacía, muy estrecha, que se ubica arriba de la banda del Si llena (figura 3.60b). A $T = 0$, la banda aceptora está vacía, pero a temperaturas más altas puede admitir electrones térmicamente excitados de la banda de valencia del Si. Al hacerlo, introduce huecos en esta última y, por consiguiente, permite a los electrones restantes de la banda moverse; este tipo de semiconductividad se llama **semiconductividad tipo p**.

Varios óxidos de los metales *d*, incluidos el ZnO y el Fe_2O_3, son semiconductores tipo n. En su caso, la propiedad se debe a pequeñas variaciones en la estequiometría y a un pequeño déficit de átomos de O. Los electrones que deberían estar en orbitales atómicos localizados sobre O (que dan una banda de óxido muy estrecha, esencialmente iones O^{2-} individuales localizados) ocupan una banda de conducción antes vacía, formada por orbitales metálicos (figura 3.61b). La conductividad eléctrica se reduce después de que los sólidos se calientan en oxígeno y son enfriados con lentitud a la temperatura ambiente, porque el déficit de átomos de O se reemplaza en parte y, a medida que se agregan los átomos, los electrones se retiran de la banda de conducción para formar iones óxido; sin embargo, cuando se miden a altas temperaturas, la conductividad de ZnO aumenta conforme el oxígeno adicional se pierde de la estructura y se incrementa así el número de electrones en la banda de conducción.

La semiconducción tipo p se observa para algunos calcogenuros y halogenuros de los metales *d* con número de oxidación bajo, incluidos Cu_2O, FeO, FeS y CuI. En dichos compuestos, la pérdida de electrones puede ocurrir por medio de un proceso equivalente a la oxidación de algunos de los átomos metálicos, con el resultado de que los huecos aparecerán en la banda predominantemente metálica (figura 3.61b). La conductividad aumenta cuando estos compuestos se calientan en oxígeno (o en fuentes de azufre y halógeno para FeS y CuI, respectivamente) porque se forman más huecos en la banda metálica a medida que avanza la oxidación; no obstante, la semiconductividad tipo n tiende a ocurrir en los óxidos metálicos en estados de oxidación más altos, ya que el metal puede reducirse a un estado de oxidación más bajo mediante la ocupación de una banda de conducción formada a partir de los orbitales del metal. De esta manera, los semiconductores tipo n incluyen al Fe_2O_3, MnO_2 y al CuO. En contraste, la semiconductividad tipo p ocurre cuando el metal se halla en un estado de oxidación bajo, como MnO y Cr_2O_3.

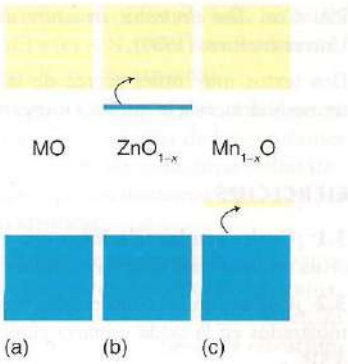


Figura 3.61 Estructura de banda en (a) un óxido MO estequiométrico, (b) un óxido deficiente en aniones, y (c) un óxido con exceso de aniones.

Ejemplo 3.18 Predicción de propiedades semiconductoras extrínsecas

Decida cuál de los óxidos WO_3, MgO y CdO es probable que muestre semiconductividad tipo *p* o *n* extrínseca.

Respuesta El WO_3, como W(VI), se reduce con facilidad y pierde oxígeno, de modo que se espera semiconductividad tipo n. El CdO es como el ZnO y de nuevo se anticiparía para él semiconducción de tipo n. El MgO no pierde o gana aún cantidades pequeñas de oxígeno, constituyéndose así en un aislante.

Autoevaluación 3.18 Realice una predicción de la semiconductividad extrínseca tipo n o p para V_2O_5 y CoO.

LECTURAS ADICIONALES

R.D. Shannon en *Encyclopaedia of inorganic chemistry* (ed. R.B. King). Wiley, Nueva York (1994). Un panorama acerca de los radios iónicos y su determinación.

A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press (1985). Un libro de referencia estándar que examina las estructuras de un sinnúmero de sólidos inorgánicos.

J.K. Burdett, *Chemical bonding in solids*. Oxford University Press (1995). Detalles adicionales acerca de las estructuras electrónicas de los sólidos.

Algunos textos introductorios sobre química inorgánica de estado sólido son:

U. Müller, *Inorganic structural chemistry*. Wiley, Nueva York (1993).

A.R. West, *Basic solid state chemistry*. Wiley, Nueva York (1999).

S.E. Dann, *Reactions and characterization of solids*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2000).

L.E. Smart y E.A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*. Taylor y Francis, CRC Press (2005).

P.A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press (1987).

Dos textos muy útiles acerca de la aplicación de los argumentos termodinámicos a la química inorgánica son:

W.E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).

D.A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).

EJERCICIOS

3.1 ¿Cuáles son las relaciones que existen entre los parámetros de celda unitaria en el sistema cristalino monoclínico?

3.2 ¿Cuáles son las coordenadas fraccionarias de los puntos de red mostrados en la celda unitaria cúbica centrada en las caras (figura 3.5)?

3.3 ¿Cuál de los siguientes esquemas para el patrón de repetición de planos compactos no constituyen formas de generar redes compactas?

(a) ABCABC..., (b) ABAC..., (c) ABBA..., (d) ABCBC...,
(e) ABABC..., (f) ABCCB.

3.4 La aleación intersticial carburo de tungsteno, WC, posee la estructura de sal gema. Descríbala en términos del llenado de huecos en una estructura compacta.

3.5 Calcule el valor del radio atómico del átomo de Cs con un número de coordinación de 12 si el radio atómico empírico del Cs en el metal con una estructura bcc es de 272 pm.

3.6 El sodio metálico adopta una estructura bcc con densidad de 970 kg m^{-3}. ¿Cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria?

3.7 Una aleación de cobre y oro tiene la estructura mostrada en la figura 3.62. Calcule la composición de esta celda unitaria. ¿Cuál es el tipo de red de esta estructura? Si el oro de 24 kilates es oro puro, ¿de cuántos kilates será el oro representado por esta aleación?

3.8 Si usara el triángulo de Ketelaar, ¿clasificaría al Sr_2Ga (χ(Sr) = 0.95; χ(Ga) = 1.81 como una aleación o como una fase de Zintl?

3.9 Según la temperatura, el RbCl puede existir tanto en la estructura de sal gema como en la de cloruro de cesio. (a) ¿Cuál es el número de coordinación del catión y el anión en cada una de esas estructuras? (b) ¿En cuál de esas estructuras el Rb tiene el radio evidente más grande?

3.10 Considere la estructura del cloruro de cesio. ¿Cuántos iones Cs^+ ocupan las segundas posiciones vecinas más próximas de un ion Cs^+?

3.11 Describa la coordinación alrededor de los aniones en la estructura de perovskita en términos de la coordinación con los cationes tipo A y B.

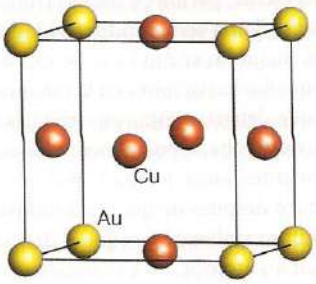


Figura 3.62 Estructura del Cu_3Au.

3.12 Use las reglas de la relación radial y los radios iónicos dados que aparecen en el *Apéndice* 1 para predecir las estructuras de (a) PuO_2, (b) FrI, (c) BeO y (d) InN.

3.13 ¿Cuáles serán los términos más significativos en el ciclo de Born-Haber para la formación de Ca_3N_2?

3.14 Considerando los parámetros que cambian en la expresión de Born-Mayer estime la entalpía de red para el MgO, dado que tanto este compuesto como el NaCl adoptan estructuras de sal gema con parámetros de red similares y $\Delta H_{red}^{\ominus}$(NaCl) = 786 kJ mol^{-1}.

3.15 Use la ecuación de Kapustinskii y los radios iónicos y termoquímicos dados en el *Apéndice 1* y en la tabla 3.10 y $r(Bk^{4+}) = 97$ pm para calcular las entalpías de red de (a) BkO_2, (b) K_2SiF_6 y (c) $LiClO_4$.

3.16 ¿Qué miembro de cada par es probable que sea más soluble en agua: (a) $SrSO_4$ o $MgSO_4$, y (b) NaF o $NaBF_4$?

3.17 Con base en los factores que contribuyen a las entalpías de red, coloque a LiF, CaO, RbCl, AlN, NiO y CsI, todos los cuales adoptan la estructura de sal gema, en orden creciente de energía de red.

3.18 Recomiende un catión específico para la precipitación cuantitativa del ion carbonato en agua y justifique su propuesta.

PROBLEMAS

3.1 Trace una celda unitaria cúbica (a) en proyección (que muestre las alturas fraccionarias de los átomos) y (b) como una representación tridimensional que ubique a los átomos en las posiciones siguientes: Ti en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, O en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, y Ba en (0, 0, 0). Recuerde que una celda unitaria cúbica con un átomo en la cara de la celda, la arista o el vértice tendrá átomos equivalentes que se repiten por desplazamiento de la celda unitaria en cualquier dirección . ¿De qué tipo de estructura es la celda?

3.2 Trace una celda unitaria tetragonal y marque en ella un conjunto de puntos que definirían (a) una red centrada en las caras y (b) una red centrada en el cuerpo. Demuestre, considerando dos celdas unitarias adyacentes, que una red tetragonal centrada en las caras de dimensiones a y c puede siempre redibujarse como una red tetragonal centrada en el cuerpo con dimensiones $a/2^{1/2}c$.

3.3 Trace una capa de esferas empacadas. Marque las posiciones de los centros de los átomos de la capa B; para ello, use el símbolo ⊗ y, con el símbolo ○, marque las posiciones de los centros de los átomos de la capa C de una red fcc.

3.4 En la estructura del MoS_2, los átomos de S están dispuestos en capas compactas que se repiten en la secuencia AAA... Los átomos de Mo ocupan huecos con número de coordinación 6. Demuestre que cada átomo de Mo está rodeado por un prisma trigonal de átomos de S.

3.5 La estructura del ReO_3 es cúbica con un átomo de Re en cada vértice de la celda unitaria y un átomo de O en cada arista de la celda unitaria entre los átomos de Re. Esboce esta celda unitaria y determine (a) los números de coordinación de los iones y (b) la identidad de la

estructura tipo que se generaría si se insertase un catión en el centro de cada unidad de ReO_3.

3.6. Considere la estructura de la sal gema. (a) ¿Cuántos iones Na^+ ocuparán las posiciones de segundos vecinos más próximos de un ion Na+? (b) Elija el plano más compacto de iones Cl^- (*Ayuda:* este plano hexagonal debe de ser perpendicular a un eje triple).

3.7 Imagine la construcción de una estructura MX_2 a partir de la del CsCl mediante la eliminación de la mitad de los iones Cs^+ para generar una coordinación tetraédrica alrededor de cada ion Cl^-. Identifique a esta estructura MX_2.

3.8 Obtenga la fórmula (MX_n o M_nX) para las siguientes estructuras derivadas del llenado de huecos en arreglos compactos con: (a) la mitad de los huecos tetraédricos llenos, (b) un cuarto de los huecos tetraédricos llenos y (c) todos los huecos octaédricos y tetraédricos llenos. ¿Cuáles son los números de coordinación promedio de M y X en (a) y (b)?

3.9 Dados los datos siguientes para la longitud de la arista de la celda unitaria para compuestos que cristalizan en la estructura de sal gema, determine los radios de los cationes: MgSe (545 pm), CaSe (591 pm), SrSe (623 pm) y BaSe (662 pm) (*Sugerencia:* con el fin de determinar el radio del Se^{2-}, suponga que los iones Se^{2-} están en contacto en MgSe.)

3.10 Use el mapa estructural de la figura 3.43 para predecir los números de coordinación de los cationes y aniones en (a) LiF, (b) RbBr, (c) SrS y (d) BeO. Los números de coordinación observados son (6,6) para LiF, RbBr y SrS y (4,4) para BeO. Proponga una posible razón para las discrepancias.

3.11 Si se usa el radio iónico aceptado para el ion amonio, se predice que el NH_4^+, tiene una estructura de sal gema con una coordinación (6,6); sin embargo, a temperatura ambiente, el NH_4Br presenta una estructura de cloruro de cesio. Explique esta observación.

3.12 (a) Calcule la entalpía de formación del compuesto hipotético KF_2 suponiendo una estructura CaF_2. Utilice la ecuación de Born-Mayer para obtener la entalpía de red y estime el radio del K^{2+} por extrapolación de las tendencias en la tabla 1.5 y el *Apéndice* 1. Las entalpías de ionización y las de ganancia electrónica se muestran en las tablas 1.6 y 1.7. (b) ¿Qué factor evita la formación de este compuesto a pesar de que la entalpía de red es favorable?

3.13 El número de oxidación común para un metal alcalinotérreo es +2. Use la ecuación de Born-Mayer y un ciclo de Born-Haber para demostrar que el CaCl es un compuesto exotérmico. Emplee una analogía adecuada con el fin de estimar el radio iónico para el Ca^+. La entalpía de sublimación del Ca(s) es 176 kJ mol^{-1}. Demuestre que una explicación para la no existencia del CaCl puede encontrarse en el cambio de entalpía para la reacción $2\,CaCl(s) \rightarrow Ca(s) + CaCl_2(s)$.

3.14 La atracción culómbica de cationes y aniones vecinos más próximos explica la mayor parte de la entalpía de enlace de un compuesto iónico. Con este hecho en mente, estime en orden creciente las entalpías de red para (a) MgO, (b) NaCl y (c) AlN, todos los cuales cristalizan en la estructura de sal gema. Dé su razonamiento.

3.15 Hay dos estructuras polimórficas comunes para el sulfuro de zinc: cúbica y hexagonal. Con base en el análisis de las constantes de Madelung por sí solas, prediga cuál de las estructuras polimórficas debe ser la más estable. Asuma que las distancias Zn—S en las dos estructuras polimórficas son idénticas.

3.16 (a) Explique por qué los cálculos de la energía de red basados en la ecuación de Born-Mayer reproducen los valores determinados en forma experimental dentro de 1% para el LiCl pero sólo en un 10% para el AgCl dado que ambos compuestos tienen la estructura de sal gema. (b) Identifique un par de compuestos con iones M^{2+} para los cuales podría esperarse que exhibieran un comportamiento similar.

3.17 ¿Cuál de los siguientes pares de compuestos isoestructurales es probable que experimenten descomposición térmica a baja temperatura? Dé su razonamiento. (a) $MgCO_3$ y $CaCO_3$ (productos de descomposición MO + CO_2). (b) CsI_3 y $N(CH_3)_4I_3$ (ambos compuestos contienen I_3^-; productos de descomposición MI + I_2; el radio de $N(CH_3)_4^+$ es mucho más grande que el del Cs^+).

3.18 La ecuación de Kapustinskii muestra que las entalpías de red son inversamente proporcionales a las separaciones de los iones. Estudios recientes han demostrado que una mayor simplificación de la ecuación de Kapustinskii permite estimar las entalpías de red a partir del volumen de la unidad molecular o unidad fórmula (el volumen de la celda unitaria dividido entre el número de unidades fórmula, Z, que ésta contiene) o la densidad de masa (véase, por ejemplo, H.D.B. Jenkins y D. Tudela, *J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 1482). ¿Cómo esperaría que variase la entalpía de red en función de: (a) el volumen de la unidad molecular y (b) la densidad? Dados los siguientes volúmenes de celda unitaria (todos en Å^3, 1 Å = 10^{-10}m) para los carbonatos alcalinotérreos MCO_3 y los óxidos, realice una predicción acerca del comportamiento de descomposición observado para los carbonatos.

$MgCO_3$ 47	$CaCO_3$ 61	$SrCO_3$ 64	$BaCO_3$ 76
MgO 19	CaO 28	SrO 34	BaO 42

3.19 Considere la estructura de sal gema y las distancias y cargas alrededor de un ion central para demostrar que los primeros seis términos de la serie de Madelung del Na^+ son

$$+\frac{6}{\sqrt{1}}-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\frac{24}{\sqrt{5}}-\frac{24}{\sqrt{6}}$$

Discuta los métodos para demostrar que esta serie converge en 1.748 considerando la siguiente cita: R.P. Grosso, J. T. Fermann y W.J. Vining, *J. Chem. Educ.*, 2001, **78**, 1198.

INFORMACIÓN ADICIONAL 3.1 La ecuación de Born-Mayer

Considere una línea unidimensional de cationes A y aniones B alternantes de cargas $+e$ y $-e$ separados por una distancia d_0. La energía potencial culómbica de un catión individual es la suma de sus interacciones con los demás iones:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2}{d_0}+\frac{2}{2d_0}-\frac{2}{3d_0}+\ldots\right) = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0}\left(1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\ldots\right)$$

La suma de las series entre paréntesis es ln 2, de modo que para este arreglo de iones

$$V = -\frac{2e^2\ln 2}{4\pi\varepsilon_0 d_0}$$

La contribución molar total de todos los iones corresponde a esta energía potencial multiplicada por la constante de Avogadro N_A

(para convertir a un valor molar) y dividida entre 2 (para evitar contar cada interacción dos veces):

$$V = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0}\mathcal{A}$$

El factor $\mathcal{A} = \ln 2$ es un ejemplo de una constante de Madelung, una constante que representa la distribución geométrica de los iones (aquí, una línea recta de separación constante). Los arreglos bi– y tridimensiones de los iones pueden ser tratados de manera similar y dan los valores de $\mathcal{A}$ listados en la tabla 3.8.

La energía potencial molar total incluye la interacción repulsiva entre los iones. Podemos modelar esto por medio de una función exponencial de corto alcance de la forma $Be^{-d_0/d}$, con d como una constante que define el intervalo de la interacción repulsiva y B como una constante que define su magnitud. La energía potencial molar total de interacción es, por lo tanto,

$$V = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0}\mathcal{A} + Be^{-d_0/d}$$

Esta energía potencial pasa a través de un mínimo cuando $\mathrm{d}V/\mathrm{d}d_0 = 0$, lo que ocurre a

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}d_0} = \frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0^2}\mathcal{A} - \frac{B}{d}e^{-d_0/d} = 0$$

Se infiere que, en el mínimo,

$$Be^{d/d_0} = \frac{N_A e^2 d}{4\pi\varepsilon_0 d_0^2}\mathcal{A}$$

Esta relación puede sustituirse en la expresión para V y se obtiene así

$$V = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0}\left(1 - \frac{d}{d_0}\right)\mathcal{A}$$

Al identificar $-V$ con la entalpía de red (más precisamente, con la energía de red a $T = 0$), se obtiene la ecuación de Born-Mayer, ec. 3.2, para el caso especial de iones cargados de manera sencilla. La generalización a otros tipos de carga es directa. Nótese que si se usa una expresión diferente para la interacción repulsiva entre los iones, esta expresión se modificará. Una alternativa consiste en utilizar una expresión como $1/r^n$ con una n grande, por lo general $6 \leq n \leq 12$, que entonces da lugar a una expresión ligeramente distinta para la entalpía de red conocida como la **ecuación de Born-Landé**:

$$V = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\mathcal{A}$$

La expresión semiempírica de Born-Mayer, con $d = 34.5\text{pm}$ determinado por la mejor concordancia con los datos experimentales, por lo general se prefiere a la ecuación de Born-Landé.

Ácidos y bases

4

En este capítulo tendremos como objetivo principal estudiar una amplia variedad de especies que se clasifican como ácidos y como bases. Los ácidos y las bases que describiremos en la primera parte del capítulo participan en las reacciones de transferencia de protones. Los equilibrios en la transferencia de protones pueden analizarse cuantitativamente en términos de las constantes de acidez, que constituyen una medida de la tendencia de las especies a donar protones. En la segunda parte del capítulo ampliaremos la definición de ácidos y bases para incluir reacciones que implican la compartición de pares de electrones entre un donador y un aceptor. Esta ampliación nos permitirá extender el análisis de ácidos y bases a especies que no contienen protones y a medios no acuosos. Debido a la mayor diversidad de estas especies, no es apropiado hacer uso una sola escala de fuerza; por lo tanto, describiremos dos enfoques: en uno, los ácidos y las bases se clasifican como "duros" o "blando" y en el otro se usan datos termodinámicos para obtener un conjunto de parámetros característicos de cada especie.

La distinción original entre ácidos y bases se basó, de una manera riesgosa, en criterios de sabor y sensibilidad: los ácidos eran agrios y las bases sabían a jabón. Una comprensión química más profunda de sus propiedades surgió de la idea de Arrhenius (1884) de que un ácido es un compuesto que producía hidrógeno en agua. Las definiciones modernas que consideraremos en este capítulo están basadas en una gama más amplia de reacciones químicas. La definición debida a Brønsted y Lowry se centra en la transferencia de protones, mientras que la planteada por Lewis se fundamenta en la interacción de moléculas e iones aceptores y donadores de pares de electrones.

Acidez de Brønsted

Puntos clave: Un ácido de Brønsted es un donador de protones, una base de Brønsted es un aceptor de protones, y una representación sencilla de un ion hidrógeno en agua es como el ion hidronio, H_3O^+.

Johannes Brønsted en Dinamarca y Thomas Lowry en Inglaterra propusieron en 1923 que la característica esencial de una reacción ácido-base es la transferencia de un ion hidrógeno, H^+, de una especie a otra. En el contexto de esta definición, un ion hidrógeno a menudo recibe el nombre de *protón*. Dichos investigadores plantearon que cualquier sustancia que actúe como un donador de protones debe clasificarse como ácido y que cualquier sustancia que actúe como aceptor de protones debe clasificarse como base. En la actualidad, las sustancias que actúan de esta manera se conocen como *ácidos de Brønsted* y *bases de Brønsted*, respectivamente:

Un **ácido de Brønsted** es un donador de protones.
Una **base de Brønsted** es un aceptor de protones.

Las definiciones no hacen referencia al ambiente en el cual ocurre la transferencia de protones, de modo que pueden aplicarse a cualquier comportamiento de transferencia protónica en cualquier disolvente, incluso si éste se halla del todo ausente.

Un ejemplo de ácido de Brønsted es el fluoruro de hidrógeno, HF, que puede donar un protón a otra molécula, como H_2O, cuando se disuelve en agua:

$$HF(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

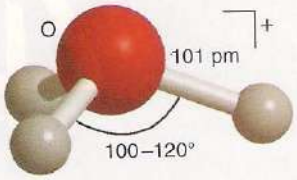
Acidez de Brønsted
4.1 Equilibrios de transferencia protónica en agua
4.2 Efecto nivelador de disolventes

Características de los ácidos de Brønsted
4.3 Tendencias periódicas en la fuerza del ácido acuo
4.4 Oxoácidos simples
4.5 Óxidos anhídridos
4.6 Formación de compuestos polioxo

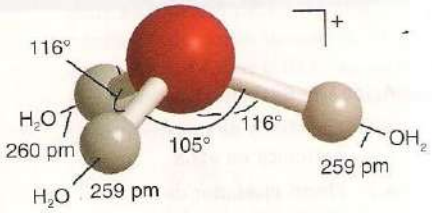
Acidez de Lewis
4.7 Ejemplos de ácidos y bases de Lewis
4.8 Características por grupo de los ácidos de Lewis

Reacciones y propiedades de ácidos y bases de Lewis
4.9 Tipos fundamentales de reacción
4.10 Ácidos y bases duros y blandos
4.11 Parámetros de acidez termodinámica
4.12 Disolventes como ácidos y bases
4.13 Reacciones ácido-base heterogéneas

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS



1 H_3O^+



2 $H_9O_4^+$

Un ejemplo de base de Brønsted es el amoniaco, NH_3, que puede aceptar un protón de un donador de protones:

$$H_2O(l) + NH_3(ac) \rightarrow NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Como lo muestran estos dos ejemplos, el agua es un caso de una sustancia **anfiprótica**, es decir, una sustancia que puede actuar como ácido o como base de Brønsted.

Cuando un ácido dona un protón a una molécula de agua, esta última se convierte en un *ion hidronio*, H_3O^+ (1; las dimensiones se tomaron de la estructura cristalina del $H_3O^+ClO_4^-$); sin embargo, la entidad H_3O^+ es casi con certeza una descripción muy simplificada del protón en agua dado que éste participa de manera extensa en la formación de enlaces de hidrógeno, y una mejor forma de representarlo es $H_9O_4^+$ (2). Estudios en fase gaseosa de clusters de agua usando espectrometría de masas sugieren que alrededor de un ion H_3O^+ puede condensarse una jaula de moléculas de H_2O en un arreglo dodecaédrico pentagonal regular dando como resultado la formación de la especie $H^+(H_2O)_{21}$. Como lo indican esas estructuras, la descripción más apropiada de un protón en agua varía de acuerdo con el ambiente y el experimento que se considere; para simplificar, utilizaremos siempre la representación de H_3O^+.

4.1 Equilibrios de transferencia protónica en agua

La transferencia de protones entre ácidos y bases es rápida en ambas direcciones, de modo que los equilibrios dinámicos

$$HF(ac) + H_2O(1) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

$$H_2O(l) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

dan una descripción más completa del comportamiento del ácido HF y la base NH_3 en agua que la reacción principal[1] por sí sola. La característica principal de la química ácido-base de Brønsted en solución acuosa es la consecución rápida del equilibrio en la reacción de transferencia de protones, y nos concentramos en este punto.

(a) Ácidos y bases conjugados

Puntos clave: Cuando una especie dona un protón, se convierte en la base conjugada, mientras que cuando una especie gana un protón, se convierte en el ácido conjugado. Los ácidos y bases conjugados se encuentran en equilibrio en la solución.

La estructura de las dos reacciones hacia delante y en sentido opuesto dadas en líneas anteriores, las cuales dependen de la transferencia de un protón de un ácido a una base, pueden expresarse escribiendo el equilibrio general de Brønsted como

$$\text{Ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{ácido}_2 + \text{base}_1$$

La especie base_1 se denomina **base conjugada** del ácido_1, y el ácido_2 es el **ácido conjugado** de la base_2. La base conjugada de un ácido es la especie que se genera después de que se pierde un protón, en tanto que el ácido conjugado de una base es la especie formada cuando se gana un protón. Por ende, F^- es la base conjugada de HF y H_3O^+ es el ácido conjugado de H_2O. No hay una distinción *fundamental* entre un ácido y un ácido conjugado o una base y una base conjugada: un ácido conjugado es sólo otro ácido y una base conjugada es únicamente otra base.

Ejemplo 4.1 Identificación de ácidos y bases

Identifica al ácido de Brønsted y su base conjugada en las reacciones siguientes:

(a) $HSO_4^-(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l) + SO_4^{2-}(ac)$

(b) $PO_4^{3-}(ac) + H_2O(l) \rightarrow HPO_4^{2-}(ac) + OH^-(ac)$

Respuesta (a) El ion hidrogenosulfato,[2] HSO_4^-, transfiere un protón al hidróxido; en consecuencia, el primero es el ácido, y el ion SO_4^{2-} producido es su base conjugada. (b) La molécula de H_2O transfiere un protón al ion fosfato que actúa como base; así, el H_2O es el ácido y el ion OH^- es su base conjugada.

[1] *N. del R. T.*: La reacción principal se refiere a la que va de izquierda a derecha.

[2] *N. del R. T.*: Las recomendaciones más recientes de la IUPAC señalan que para construir el nombre sistemático de un anión proveniente de un ácido poliprótico (ver más adelante) se debe tomar en cuenta el número de hidrógenos presentes en su estructura haciendo uso del prefijo correspondiente. De esta manera, el HSO_4^- se denominará *hidrogenosulfato* (y no bisulfato); HCO_3^- será *hidrogenocarbonato* (y no bicarbonato); $H_2PO_4^-$ se denominará *dihidrógenofosfato* (y no fosfato diácido o fosfato monobásico).

Autoevaluación 4.1 Identifica al ácido, la base, el ácido conjugado y la base conjugada en las reacciones (a) $HNO_3(ac) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$, (b) $CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightarrow HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$, (c) $NH_3(ac) + H_2S(ac) \rightarrow NH_4^+(ac) + HS^-(ac)$.

(b) La fuerza de los ácidos de Brønsted

Puntos clave: La fuerza de un ácido de Brønsted se mide a través de su constante de acidez, mientras que la fuerza de una base de Brønsted se mide por medio de su constante de basicidad; así, cuanto más fuerte sea la base, más débil será el ácido conjugado.

La fuerza de un ácido de Brønsted, como el HF, en solución acuosa se expresa por medio de su **constante de acidez** (o *constante de ionización del ácido*), K_a:

$$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

o, de manera más general:

$$HX(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-(ac) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]}$$

En esta definición, $[X^-]$ denota el valor numérico de la concentración molar de la especie X^- (así, si la concentración molar de las moléculas de HF es 0.001 mol dm^{-3}, $[HF] = 0.001$).[3] Un valor para $K_a \ll 1$ implica que [HX] es grande respecto a $[X^-]$, y así la retención de protones por el ácido se ve favorecida. El valor experimental de K_a para el fluoruro de hidrógeno en agua es 3.5×10^{-4}, lo cual indica que en condiciones normales sólo una fracción muy pequeña de moléculas de HF es desprotonada en agua. La fracción real desprotonada puede calcularse como una función de la concentración del ácido a partir del valor numérico de K_a.

El equilibrio de la transferencia de protones característico de una base en agua, como NH_3, también puede expresarse en términos de una constante de equilibrio, la **constante de basicidad**, K_b:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

o, de manera más general:

$$B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Si $K_b \ll 1$, entonces $[BH^+] \ll [B]$ y sólo una pequeña fracción de moléculas de B estará protonada. En consecuencia, la base es un aceptor de protones débil y su ácido conjugado estará presente en baja concentración en la solución. El valor experimental de K_b para el amoniaco en agua es 1.8×10^{-5}, lo cual indica que en condiciones normales sólo una pequeña fracción de moléculas de NH_3 se protona en agua. Al igual que para el cálculo del ácido, la fracción real de la base protonada puede determinarse a partir del valor numérico de K_b.

Como el agua es anfiprótica, existe un equilibrio de transferencia de protones aun en ausencia de ácidos o bases adicionados. La transferencia de protones de una molécula de agua a otra se llama **autoprotólisis** (o *autoionización*). El grado de autoprotólisis y la composición de la solución en equilibrio están descritos por la **constante de autoprotólisis** (o *producto iónico*) del agua:

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

El valor experimental de K_w es 1.00×10^{-14} a 25° C, lo cual indica que sólo una fracción mínima de moléculas de agua está presente en forma de iones en el agua pura.

Un importante papel que desempeña la constante de autoprotólisis de un disolvente es que permite expresar la fuerza de una base en términos de la fuerza de su ácido conjugado. Por consiguiente, el valor de K_b para el equilibrio del amoniaco en el cual NH_3 actúa como base está relacionado con el valor de K_a para el equilibrio

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac)$$

[3] De manera más precisa, Ka se expresa en términos de la actividad de X, $a(X)$, su concentración termodinámica efectiva.

en el cual su ácido conjugado actúa como un ácido debido a que

$$K_a K_b = K_w \tag{4.1}$$

Esta relación podrá verificarse si se multiplican las expresiones para la constante de acidez del NH_4^+ y la constante de basicidad del NH_3. Una consecuencia de la ecuación 4.1 es que cuanto mayor sea el valor de K_b, más pequeño será el valor de K_a, es decir, cuanto más fuerte sea la base, más débil será su ácido conjugado. Otra implicación de la ecuación 4.1 es que las fuerzas de las bases pueden reportarse en términos de las constantes de acidez de sus ácidos conjugados.

Como las concentraciones molares y las constantes de acidez incluyen muchos órdenes de magnitud, es conveniente describirlas en función de sus logaritmos comunes (logaritmos de base 10) utilizando

$$\mathrm{pH} = -\log[H_3O^+] \qquad pK = -\log K \tag{4.2}$$

donde K puede ser cualquiera de las constantes que hemos introducido; por ejemplo, a 25° C, $pK_w = 14.00$. De esta definición y de la relación en la ecuación 4.1 se infiere que

$$pK_a + pK_b = pK_w \tag{4.3}$$

Se puede hacer uso de una expresión similar para describir las fuerzas de los ácidos y bases conjugados en cualquier disolvente, con pK_w siendo reemplazado por la constante de autoprotólisis apropiada del disolvente, pK_{sol}.

Ejemplo 4.2 Relación de constantes de acidez y de basicidad

La K_b del amoniaco en agua es 1.8×10^{-5}. Calcule la K_a del ácido conjugado NH_4^+.

Respuesta Las constantes de acidez y de basicidad están relacionadas con la constante de autoprotólisis para el agua mediante la expresión de la ecuación 4.1. Por consiguiente, como $K_a \times 1.8 \times 10^{-5} = 1.00 \times 10^{-14}$, $K_a = 5.56 \times 10^{-10}$.

Autoevaluación 4.2 El valor de K_b para la piridina, C_5H_5N, es 1.8×10^{-9}. Calcule K_a para el ácido conjugado, $C_5H_5NH^+$.

(c) Ácidos y bases fuertes y débiles

Puntos clave: Los ácidos y las bases se clasifican como débiles o fuertes, lo cual depende de la magnitud de su constante de acidez.

En la tabla 4.1 se presenta una lista de las constantes de acidez de algunos ácidos comunes y de los ácidos conjugados de algunas bases. Una sustancia se clasificará como **ácido fuerte** si el equilibrio en la transferencia de protones se inclina de manera pronunciada a favor de la donación de un protón al agua. Por consiguiente, una sustancia con $pK_a < 0$ (correspondiente con $K_a > 1$ y, por lo general, con $K_a \gg 1$) es un ácido fuerte. Tales ácidos suelen considerarse como

Tabla 4.1 Constantes de acidez para especies en solución acuosa a 25° C

Ácido	HA	A^-	K_a	pK_a	Ácido	HA	A^-	K_a	pK_a
Yodhídrico	HI	I^-	10^{11}	−11	Ion piridinio	$HC_5H_5H^+$	C_5H_5N	5.6×10^{-6}	5.25
Perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	−10	Carbónico	H_2CO_3	HCO_3^-	4.3×10^{-7}	6.37
Bromhídrico	HBr	Br^-	10^9	−9	Sulfuro de hidrógeno	H_2S	HS^-	9.1×10^{-8}	7.04
Clorhídrico	HCl	Cl^-	10^7	−7	Ácido bórico*	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	7.2×10^{-10}	9.14
Sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	−2	Ion amonio	NH_4^+	NH_3	5.6×10^{-10}	9.25
Ion hidronio	H_3O^+	H_2O	1	0.0	Cianhídrico	HCN	CN^-	4.9×10^{-10}	9.31
Clórico	$HClO_3$	ClO_3^-	10^{-1}	1	Ion hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.8×10^{-11}	10.32
Sulfuroso	H_2SO_3	HSO_3^-	1.5×10^{-2}	1.81	Ion hidrogenoarseniato	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	3.0×10^{-12}	11.53
Ion hidrogenosulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.2×10^{-2}	1.92	Ion hidrogenosulfuro	HS^-	S^{2-}	1.1×10^{-19}	19
Fosfórico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}	2.12	Ion hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	2.2×10^{-13}	12.67
Fluorhídrico	HF	F^-	3.5×10^{-4}	3.43	Ion dihidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8}	7.21

* El equilibrio de la transferencia de protones es $B(OH)_3(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(ac) + B(OH)_4^-(ac)$.

desprotonados por completo en solución (aunque nunca debe olvidarse que se trata sólo de una aproximación). Por ejemplo, se estima que el ácido clorhídrico es una solución de iones H_3O^+ y Cl^- y una concentración despreciable de moléculas de HCl. Una sustancia con $pK_a > 0$ (correspondiente a $K_a < 1$) se clasifica como **ácido débil**; para una especie semejante, el equilibrio en la transferencia de protones se halla a favor del ácido no ionizado. El fluoruro de hidrógeno es un ácido débil en agua y el ácido fluorhídrico consta de iones hidronio, iones fluoruro y una alta proporción de moléculas de HF.

Una **base fuerte** es una especie que virtualmente se encuentra protonada casi por completo en agua. Un ejemplo es el ion óxido, O^{2-}, que se convierte de inmediato en iones OH^- en agua. Una **base débil** se protona sólo parcialmente en agua, por ejemplo el amoniaco, que está presente casi por completo en forma de moléculas de NH_3 en agua, con una pequeña proporción de iones NH_4^+. La base conjugada de cualquier ácido fuerte es una base débil, ya que resulta termodinámicamente desfavorable para una base de ese tipo aceptar un protón.

(d) Ácidos polipróticos

Puntos clave: Un ácido poliprótico pierde protones en sucesión y las deprotonaciones sucesivas se encuentran cada vez menos favorecidas; un diagrama de distribución resume cómo la fracción de cada especie presente depende del pH de la solución.

Un **ácido poliprótico** es una sustancia que puede donar más de un protón. Un ejemplo lo constituye el sulfuro de hidrógeno, H_2S, un ácido diprótico. Para un ácido diprótico hay dos donaciones de protones sucesivas y dos constantes de acidez:

$$H_2S(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(ac) + H_3O^+(ac) \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$HS^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(ac) + H_3O^+(ac) \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

De la tabla 4.1, $K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$ ($pK_{a1} = 7.04$) y $K_{a2} \approx 10^{-19}$ ($pK_{a2} = 19$). La segunda constante de acidez, K_{a2}, casi siempre es más pequeña que K_{a1} (y, en consecuencia, pK_{a2} es por lo general más grande que pK_{a1}). La disminución de K_a es compatible con un modelo electrostático del ácido en el cual, en la segunda desprotonación, el protón debe separarse de un centro con una carga más negativa que en la primera desprotonación. Como debe realizarse un trabajo electrostático adicional para eliminar al protón con carga positiva, la desprotonación estará menos favorecida.

La representación más clara de las concentraciones de las especies que se forman en los equilibrios de transferencia protónica de los ácidos polipróticos es un **diagrama de distribución**,[4] el cual muestra la fracción de soluto presente para una especie X específica, $\alpha(X)$ en función del pH. Por ejemplo considérese al ácido triprótico H_3PO_4, que libera sucesivamente tres protones para generar $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, y PO_4^{3-}. Aquí la fracción de soluto presente como moléculas de H_3PO_4, para estos efectos, será

$$\alpha(H_3PO_4) = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]} \tag{4.4}$$

En la figura 4.1 se muestra la fracción de las cuatro especies de soluto como una función del pH y se resume la importancia relativa de cada ácido y su base conjugada a cada valor de pH. A la inversa, el diagrama indica el pH de la solución que contiene una fracción particular de las especies. Por ejemplo, si $pH < pK_{a1}$, correspondiente con altas concentraciones de iones hidronio, la especie dominante será la totalmente protonada molécula de H_3PO_4. Sin embargo, si $pH > pK_{a3}$, correspondiente con bajas concentraciones de iones de hidronio, la especie dominante será el ion completamente desprotonado PO_4^{3-}. Las especies intermediarias son dominantes cuando los valores de pH caen entre los valores de pK_a relevantes.

4.2 Efecto nivelador de disolventes

Punto clave: Para discriminar entre una amplia gama de fuerzas de ácidos y bases, puede utilizarse un didisolvente con una constante de autoprotólisis elevada.

Un ácido débil en agua puede parecer fuerte en un disolvente que sea un aceptor de protones más eficiente, y viceversa. En realidad, en disolventes lo suficientemente básicos (como el

[4] *N. del R. T.*: Algunos autores lo denominan *diagrama de predominio de especies*.

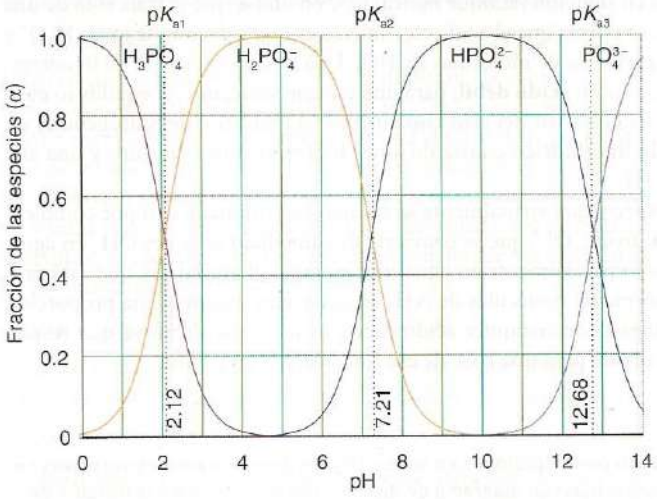


Figura 4.1 Diagrama de distribución para las diversas formas del ácido triprótico ácido fosfórico en función del pH.

amoniaco líquido) no será posible discriminar entre sus fuerzas porque todos ellos se desprotonarán por completo. De manera similar, las bases débiles en agua pueden parecer fuertes en un disolvente con un mayor poder donador de protones (como el ácido acético anhidro). Tal vez no será posible ordenar una serie de bases de acuerdo a su fuerza, porque todas ellas se protonarán efectivamente de manera completa en disolventes ácidos. Ahora veremos que la constante de autoprotólisis de un disolvente desempeña un papel crucial en la determinación de la prominencia de fuerzas de ácidos o bases que pueden distinguirse para especies disueltas en él.

Cualquier ácido más fuerte que el H_3O^+ en agua dona un protón al H_2O para formar H_3O^+; en consecuencia, ningún ácido que sea mucho más fuerte que H_3O^+ puede permanecer protonado en agua. Asimismo, ningún experimento realizado en agua puede revelar cuál de los ácidos HBr y HI es el más fuerte, porque ambos transfieren sus protones casi por completo para generar H_3O^+. En efecto, las soluciones de los ácidos fuertes HX y HY se comportan como si fueran soluciones de iones H_3O^+ sin importar si HX es intrínsecamente más fuerte que HY. Por ende, se dice que el agua posee un **efecto nivelador**, dado que abate a todos los ácidos más fuertes al nivel de acidez del H_3O^+. Las fuerzas de tales ácidos podrán distinguirse si se usa un disolvente menos básico. Por ejemplo, aunque HBr y HI poseen fuerzas ácidas indistinguibles en agua, en ácido acético HBr y HI se comportan como ácidos débiles y sus fuerzas pueden distinguirse: de esta manera, se determina que el HI es un donador de protones más fuerte que el HBr.

El efecto nivelador puede expresarse en términos del pK_a del ácido. Un ácido como HCN disuelto en un disolvente, HSol, se clasificará como fuerte si $pK_a < 0$, donde K_a es la constante de acidez del ácido en el disolvente HSol:

$$HCN(sol) + HSol(l) \rightleftharpoons H_2Sol^+(sol) + CN^-(sol) \qquad K_a = \frac{[H_2Sol^+][CN^-]}{[HCN]}$$

Es decir, todos los ácidos con $pK_a < 0$ (correspondientes a $K_a > 1$) exhiben su acidez al formar H_2Sol^+ cuando se disuelven en el disolvente HSol.

Un efecto análogo puede expresarse para las bases en agua; así, cualquier base que tenga la suficiente fuerza para experimentar una protonación completa por efecto del agua producirá un ion OH^- por cada molécula de base agregada. La solución se comporta como si contuviera iones OH^-; por consiguiente, no es posible distinguir el poder de aceptación de protones para esas bases, en cuyo caso se dice que se nivelan a una fuerza común. En realidad, el ion OH^- es la base más fuerte que puede existir en agua porque cualquier especie que sea un aceptor más fuerte forma de inmediato iones OH^- mediante transferencia de protones del agua. Por esta razón, no podemos estudiar NH_2^- o CH_3^- en agua con sólo disolver amiduros[5] y metiluros de metales alcalinos porque ambos aniones generan iones OH^- y se protonan completamente a NH_3 y CH_4:

$$KNH_2(s) + H_2O(l) \rightarrow K^+(ac) + OH^-(ac) + NH_3(ac)$$

$$Li_4(CH_3)_4(s) + 4\ H_2O(l) \rightarrow 4\ Li^+(ac) + 4\ OH^-(ac) + 4\ CH_4(g)$$

[5] *N. del R. T.*: Los químicos nombran en español al compuesto $NaNH_2$ como *sodamida* (de donde al anión NH_2^- le correspondería el nombre de *amida*); sin embargo, en algunos compuestos a este tipo de aniones se le asigna el término *amiduro*, como en el diisopropilamiduro de litio, $LiN(iPr)_2$.

El efecto nivelador de las bases puede expresarse en términos del pK_b de la base. Una base disuelta en HSol se clasifica como fuerte si $pK_b < 0$, donde K_b es la constante de basicidad de la base en HSol:

$$NH_3(sol) + HSol(l) \rightleftharpoons NH_4^+(sol) + Sol^-(sol) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][Sol^-]}{[NH_3]}$$

Es decir, todas las bases con $pK_b < 0$ (correspondiente a $K_b > 1$) exhiben su basicidad como Sol^- en el disolvente HSol. Ahora, como $pK_a + pK_b = pK_{disolv}$, este criterio para el efecto nivelador puede expresarse como sigue: todas las bases con $pK_a > pK_{disolv}$ darán un valor negativo para pK_b y se comportarán como Sol^- en el disolvente HSol.

De este análisis de ácidos y bases en un disolvente común HSol se infiere que, como cualquier ácido, estará nivelado si $pK_a < 0$ en HSol y cualquier base se hallará nivelada si $pK_a > pK_{disolv}$ en el mismo disolvente, el intervalo de fuerzas que no se encontrarán niveladas en el disolvente serán aquellas con valores desde $pK_a = 0$ hasta pK_{disolv}. Para el agua, $pK_w = 14$, en tanto que para el amoniaco líquido, el equilibrio en la autoprotólisis será

$$2\,NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+(am) + NH_2^-(am) \qquad pK_{am} = 33$$

(*am* significa solución en amoniaco líquido). De estas cifras se infiere que los ácidos y bases se encuentran mucho menos diferenciados en agua que en amoniaco. En la figura 4.2 se muestran los intervalos de diferenciación de algunos disolventes. El intervalo para el dimetilsulfóxido (DMSO, $(CH_3)_2SO$) es amplio debido a que $pK_{dmso} = 37$. En consecuencia, el DMSO puede utilizarse para estudiar una amplia gama de ácidos (del H_2SO_4 a PH_3). El agua posee un intervalo estrecho en comparación con algunos de los demás disolventes mostrados en la figura. Una razón es la alta permisividad relativa del agua, que favorece la formación de iones H_3O^+ y OH^-.

Ejemplo 4.3 Diferenciación de la acidez en distintos disolventes

¿Cuál de los disolventes mostrados en la figura 4.2 podría utilizarse para diferenciar las acideces entre el HCl ($pK_a \approx -6$) y el HBr ($pK_a \approx -9$)?

Respuesta La tabla muestra los intervalos para la diferenciación ácido-base efectiva para varios disolventes. El único disolvente para el cual la ventana comprende el intervalo de −6 a −9 es el ácido metanoico (fórmico), HCOOH.

Autoevaluación 4.3 ¿Cuál de los disolventes que se observan en la figura 4.2 podría utilizarse para discriminar las acideces de PH_3 ($pK_a \approx 27$) y GeH_4 ($pK_a \approx 25$)?

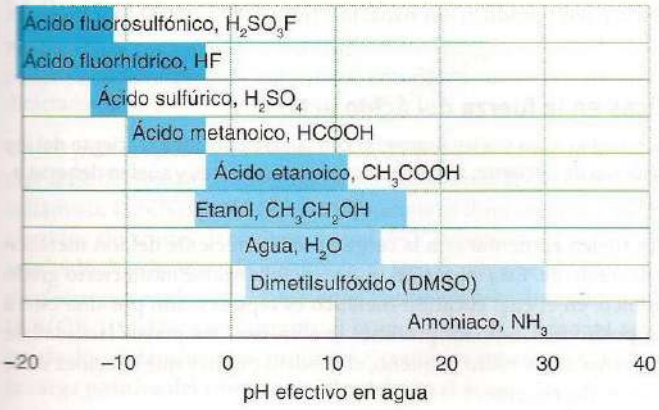


Figura 4.2 Intervalo de diferenciación ácido-base para una diversidad de disolventes. El ancho de cada intervalo es proporcional a la constante de autoprotólisis del disolvente.

Características de los ácidos de Brønsted

Puntos clave: Los ácidos acuo, los hidroxoácidos y los oxoácidos son típicos de regiones específicas de la tabla periódica.

De aquí en adelante, nuestro estudio se centrará en los ácidos y bases de Brønsted en agua. La clase más grande de ácidos acuosos consiste de especies que donan protones de un grupo –OH unido al átomo central. Un protón de este tipo susceptible de ser donado se denomina **protón ácido**, para distinguirlo de otros protones que podrían estar presentes en la molécula, como los del metilo en el CH_3COOH, que no ácidos.

Hay tres clases de ácidos por considerar:

1 Un **ácido acuo**, en el cual el protón ácido está en una molécula de agua coordinada a un ion metálico central.

$$E(OH_2)(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons E(OH)^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

Un ejemplo es

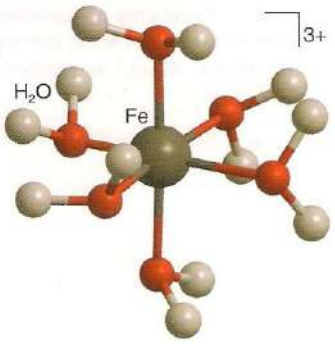
$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}(ac) + H_3O^+(ac)$$

El ácido acuo, el ion hexaacuohierro(III), se muestra en (3).

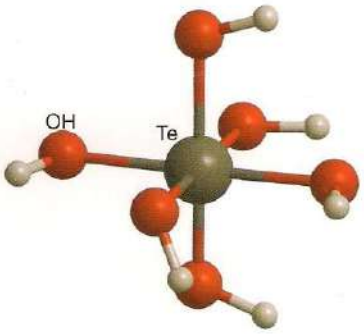
2 Un **hidroxoácido**, en el cual el protón ácido se ubica en un grupo hidroxilo que carece de un grupo oxo vecino (=O).

Un ejemplo es el $Te(OH)_6$ (4).

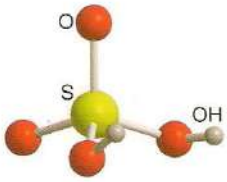
3 Un **oxoácido**, en el cual el protón ácido se encuentra en un grupo hidroxilo unido a un átomo al que también está unido un grupo oxo.



3 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$



4 $Te(OH)_6$

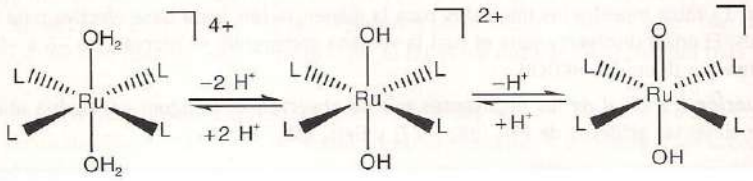


5 $O_2S(OH)_2$, H_2SO_4

El ácido sulfúrico, $H_2SO_4(O_2S(OH)_2$; **5**), es un ejemplo de un oxoácido. Las tres clases de ácidos pueden considerarse como etapas sucesivas en la desprotonación de un ácido acuo:

ácido acuo hidroxoácido oxoácido

Un ejemplo de estas etapas sucesivas lo constituye un metal del bloque *d* en un estado de oxidación intermedio, el Ru(IV):



En los ácidos acuos es característica la presencia de un átomo central con un estado de oxidación bajo perteneciente a los metales de los bloques *s* y *d* y de los metales ubicados a la izquierda del bloque *p*. Los oxoácidos suelen encontrarse donde el elemento central se halla en un estado de oxidación alto; a su vez, un elemento de la derecha del bloque *p* en uno de sus estados de oxidación intermedios también puede producir un oxoácido (éste es el caso de, por ejemplo, $HClO_2$).

4.3 Tendencias periódicas en la fuerza del ácido acuo

Puntos clave: Las fuerzas de los ácidos acuo suelen aumentar con la carga positiva creciente del ion metálico central y con el radio iónico decreciente; las excepciones son comunes y suelen deberse a los efectos del enlace covalente.

Las fuerzas de los ácidos acuo suelen aumentar con la carga positiva creciente del ion metálico central y con el radio iónico decreciente. Esta variación puede racionalizarse hasta cierto grado en términos de un modelo iónico, en el cual el catión metálico es representado por una esfera de radio r_+ que porta *z* cargas positivas. Como los protones se eliminan con mayor facilidad de la vecindad de los cationes de carga alta y radio pequeño, el modelo predice que la acidez debe aumentar con *z* creciente y con r_+ decreciente.

La validez del modelo iónico para las fuerzas de los ácidos puede juzgarse a partir de la figura 4.3. Los iones acuo de los elementos que forman sólidos iónicos (sobre todo los del bloque *s*) tienen valores de pK_a que se describen muy satisfactoriamente con el modelo iónico. Varios iones del bloque *d* (como Fe^{2+} y Cr^{3+}) se ubican razonablemente cerca de la misma línea recta, pero muchos iones (en particular aquellos con bajo pK_a, correspondiente a una fuerza ácida alta) se desvían marcadamente de ella. Esta desviación indica que los iones metálicos repelen al protón saliente con mayor fuerza de lo predicho por el modelo iónico. Dicho incremento en la repulsión podrá racionalizarse si se supone que la carga positiva del catión no está confinada al ion central, sino que se deslocaliza sobre los ligantes y, por lo tanto, se halla más cerca del protón saliente. La deslocalización equivale a la covalencia atribuida al enlace elemento-oxígeno. De hecho, la correlación es peor en el caso de iones que están dispuestos a formar enlaces covalentes.

Para los metales de los bloques *d* y *p* (como Cu^{2+} y Sn^{2+}, respectivamente), las fuerzas de los ácidos acuo son mucho más grandes que lo predicho por el modelo iónico. Para esas especies, el enlace covalente es más importante que el iónico y el modelo iónico no es realista. El traslapo entre los orbitales del metal y los de un ligante con oxígeno aumentan de izquierda a derecha a través de un periodo. También aumentan hacia abajo en un grupo, de modo que los iones acuo de los metales del bloque *d* más pesados tienden a ser ácidos más fuertes.

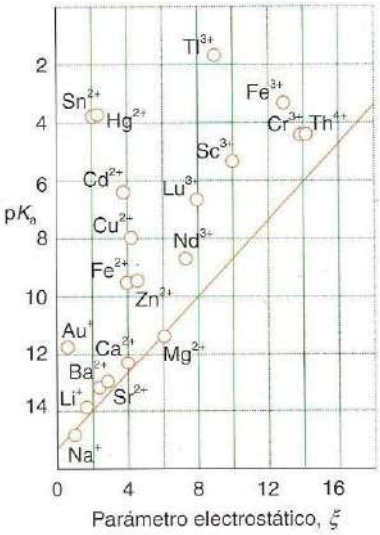


Figura 4.3 Correlación entre la constante de acidez y el parámetro electrostático ξ de iones acuo.

Ejemplo 4.4 Explicación de las tendencias en la fuerza del ácido acuo

Explique la siguiente tendencia en acidez $[Fe(OH_2)_6]^{2+} < [Fe(OH_2)_6]^{3+} < [Al(OH_2)_6]^{3+} = [Hg(OH_2)]^{2+}$

Respuesta El ácido más débil es el complejo de Fe^{2+} debido a su radio iónico relativamente grande y a su baja carga. El aumento de carga a +3 incrementa la fuerza del ácido, mientras que la mayor acidez del Al^{3+} puede explicarse por su radio más pequeño. El ion anómalo en la serie es el complejo Hg^{2+}, el cual refleja la falla de un modelo iónico, porque en el complejo hay una gran transferencia de carga positiva al oxígeno como resultado del enlace covalente.

Autoevaluación 4.4 Disponga $[Na(OH_2)_6]^{+}$, $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, y $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ en orden creciente de acidez.

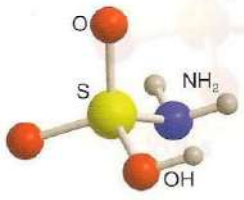
4.4 Oxoácidos simples

Los oxoácidos más simples son los **ácidos mononucleares**, que contienen un átomo del elemento característico e incluyen a H_2CO_3, HNO_3, H_3PO_4, y H_2SO_4. Estos oxoácidos están formados por los elementos electronegativos ubicados en el lado derecho superior de la tabla periódica y por otros elementos con estados de oxidación altos (tabla 4.2). Un aspecto interesante en la tabla es la existencia de moléculas planas $B(OH)_3$, H_2CO_3 y HNO_3, pero no de sus análogos de los periodos siguientes. Como vimos en el capítulo 2, el enlace π es más importante para los elementos del periodo 2, de modo que es más probable que sus átomos se limiten a ubicarse en un plano. La desprotonación de un oxoácido deja un oxoanión que se encuentra estabilizado por resonancia (sección 2.1a).

(a) Oxoácidos sustituidos

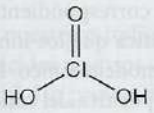
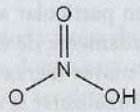
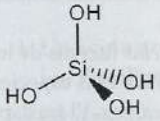
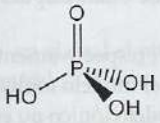
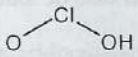
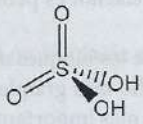
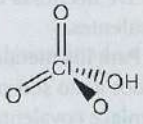
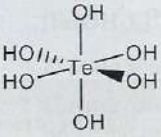
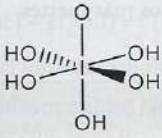
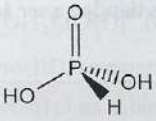
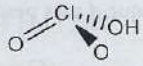
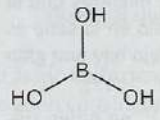
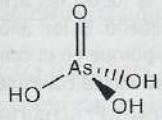
Puntos clave: Los oxoácidos sustituidos tienen fuerzas que pueden racionalizarse en términos del poder electroatractor del sustituyente; en algunos cuantos casos, un átomo de H no ácido se une directamente al átomo central de un oxoácido.

Uno o más grupos –OH de un oxoácido pueden ser reemplazados por otros grupos para dar una serie de oxoácidos sustituidos, que incluyen al ácido fluorosulfónico, $O_2SF(OH)$, y al ácido sulfámico, $O_2S(NH_2)OH$ (**6**). Debido a que el flúor es altamente electronegativo, polariza hacia sí los electrones del átomo central de S y confiere a éste una carga positiva efectiva. Como resultado de ello, el ácido sustituido es más fuerte que el $O_2S(OH)_2$. Otro sustituyente aceptor de electrones es el $-CF_3$, como en el fuerte ácido trifluorometilsulfónico, CF_3SO_3H (es decir, $O_2S(CF_3)(OH)$). En contraste, el grupo $-NH_2$, que tiene un par de electrones sin compartir, puede donar densidad electrónica al S mediante un enlace π. Esta transferencia de carga reduce la carga positiva del átomo central y debilita el ácido.

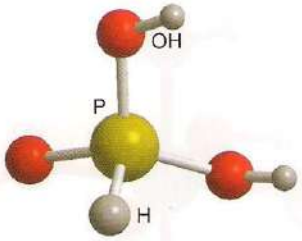


6 $O_2S(NH_2)OH$

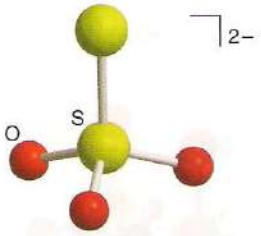
Tabla 4.2 Estructura y valores de pK_a de oxoácidos*

$p = 0$	$p = 1$		$p = 2$	$p = 3$
HO—Cl				
7.2	3.6		−1.4	
				
10	2.1, 7.4, 12.7	2.0	−2.0, 1.9	−10
				
7.8, 11.2	1.6, 7.0	1.8, 6.6	−1.0	
				
9.1†	2.3, 6.9, 11.5	2.6, 8.0		

* p es el número de átomos de O no protonados.
† El ácido bórico es un caso especial; véase la sección 12.5.



7 $OPH(OH)_2$, H_3PO_3



8 $S_2O_3^{2-}$

Una trampa para los desprevenidos es que no todos los oxoácidos siguen el patrón estructural familiar para un átomo central rodeado por grupos OH y O. En ocasiones un átomo de H se une en forma directa al átomo central, como ocurre con el ácido fosfónico, H_3PO_3. El ácido fosfónico es sólo, de hecho, un ácido *di*prótico, ya que la sustitución de dos grupos OH deja un enlace P—H (7) y, en consecuencia, un protón no ácido. Esta estructura es compatible con los espectros de RMN y vibracional y la fórmula estructural es $OPH(OH)_2$. La sustitución de un grupo oxo (por uno distinto al grupo hidroxilo) es otro ejemplo de un cambio estructural que puede ocurrir. Un ejemplo importante lo constituye el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$ (8), en el cual un átomo de S reemplaza un átomo de O de un ion sulfato.

(b) Reglas de Pauling

Punto clave: Las fuerzas de una serie de oxoácidos que contienen un átomo central específico con un número variable de grupos oxo e hidroxilo son resumidas por medio de las reglas de Pauling.

Para una serie de oxoácidos mononucleares de un elemento E, la fuerza de los ácidos aumenta con la cantidad creciente de átomos de oxígeno. Esta tendencia puede explicarse de manera cualitativa mediante la consideración de las propiedades electroatractoras del oxígeno. Los átomos de oxígeno atraen electrones dando lugar a que el enlace O—H se debilite; en consecuencia, los protones se liberarán con mayor facilidad. En general, para cualquier serie de oxoácidos, aquel que cuente con más oxígenos será el que más tienda a desprotonarse; por ejemplo, la fuerza de los ácidos de los oxoácidos del cloro se reduce en el orden $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$. De manera similar, el H_2SO_4 es más fuerte que el H_2SO_3 y el HNO_3 es más fuerte que el HNO_2.

Las tendencias pueden sistematizarse de modo casi cuantitativo si se aplican dos reglas empíricas planteadas por Linus Pauling:

1 Para el oxoácido $O_pE(OH)_q$, $pK_a \approx 8-5p$

2 Los valores sucesivos de pK_a de ácidos polipróticos (aquellos con $q > 1$) aumentan en cinco unidades por cada transferencia de protones sucesiva.

Los hidroxoácidos neutrales con $p = 0$ tienen $pK_a \approx 8$, los ácidos con un grupo oxo poseen $pK_a \approx 3$ y los ácidos con dos grupos oxo tienen $pK_a \approx -2$. Por ejemplo, el ácido sulfúrico, $O_2S(OH)_2$, tiene $p = 2$ y $q = 2$, y $pK_{a1} \approx -2$ (en alusión a un ácido fuerte). De manera similar, se predice que su pK_{a2} será de +3, que está razonablemente cerca del valor experimental de 1.9.

El éxito de estas sencillas reglas puede aquilatarse al observar la tabla 4.2, en la cual los ácidos se agrupan de acuerdo con p, la cantidad de grupos oxo. Es sorprendente que las estimaciones sean buenas en alrededor de ±1. La variación en las fuerzas hacia abajo en un grupo no es grande, y los efectos complicados y tal vez cancelantes del cambio de estructura permitan que las reglas funcionen moderadamente bien. La variación más importante a través de la tabla periódica de izquierda a derecha y el efecto del cambio de número de oxidación deben ser tomados en cuenta para el número de grupos oxo característicos de los ácidos moleculares. En el grupo 15, el número de oxidación +5 requiere un grupo oxo (como en $OP(OH)_3$), mientras que en el grupo 16 el número de oxidación +6 requiere dos (como en $O_2S(OH)_2$).

(c) Anomalías estructurales

Punto clave: En ciertos casos, de manera notable en el H_2CO_3 y en el H_2SO_3, una fórmula molecular simple describe erróneamente la composición de soluciones acuosas de los óxidos no metálicos.

Una interesante aplicación de las reglas de Pauling consiste en detectar anomalías estructurales. Por ejemplo, el ácido carbónico, $OC(OH)_2$, suele describirse como poseedor de un $pK_{a1} = 6.4$, pero las reglas predicen que $pK_{a1} = 3$. La acidez anómalamente baja medida para el valor experimental es el resultado de tratar la concentración de CO_2 disuelto como si todo fuera H_2CO_3; sin embargo, en el equilibrio

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons OC(OH)_2(ac)$$

sólo alrededor de 1% del CO_2 disuelto está presente como $OC(OH)_2$, de modo que la concentración real del ácido es mucho menor que la del CO_2 disuelto. Cuando se considera esta diferencia, el verdadero pK_{a1} de H_2CO_3 es de alrededor de 3.6, como predicen las reglas de Pauling.

El valor experimental de $pK_{a1} = 1.8$ descrito para el ácido sulfuroso, H_2SO_3, sugiere otra anomalía, esta vez en forma opuesta. De hecho, los estudios espectroscópicos no han detectado la molécula de $OS(OH)_2$ en solución, y la constante de equilibrio para

$$SO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac)$$

es menor a 10^{-9}. Los equilibrios del SO_2 disuelto son complejos, y un análisis superficial sería inapropiado. Los iones detectados incluyen HSO_3^- y $S_2O_5^{2-}$ y hay evidencia para un enlace SH en las sales sólidas del ion hidrogenosulfito.

Este análisis de la composición de soluciones acuosas de CO_2 y SO_2 llama la atención sobre el importante punto de que no todos los óxidos no metálicos reaccionan completamente con el agua para formar ácidos. El monóxido de carbono es otro ejemplo: aunque formalmente es el anhídrido del ácido metanoico, HCOOH, el monóxido de carbono en realidad no reacciona con el agua a temperatura ambiente para producir el ácido. Lo mismo es cierto para algunos óxidos metálicos, como por ejemplo el OsO_4, que puede existir en forma de moléculas neutras en solución.

Ejemplo 4.5 Uso de las reglas de Pauling

Identifique las fórmulas estructurales que son compatibles con los siguientes valores de pK_a: H_3PO_4, 2.12; H_3PO_3, 1.80; H_3PO_2, 2.0.

Respuesta Los tres valores están dentro del intervalo que la primera regla de Pauling relaciona para un grupo oxo. Esta observación sugiere las fórmulas $(HO)_3P{=}O$, $(HO)_2HP{=}O$ y

$(HO)H_2P{=}O$. La segunda y tercera fórmulas se derivan de la primera mediante el reemplazo de un grupo –OH por un H unido al P (como en la estructura **7**).

Autoevaluación 4.5 Realice una predicción de los valores de pK_a de (a) H_3PO_4, (b) $H_2PO_4^-$, (c) HPO_4^{2-}.

4.5 Óxidos anhídridos

Hemos tratado los oxoácidos como derivados de la desprotonación de sus ácidos acuo originales. También será útil considerar el punto de vista opuesto y concebir a los ácidos acuo y a los oxoácidos como derivados de la hidratación de los óxidos del átomo central. Este enfoque destaca las propiedades ácidas y básicas de los óxidos y su correlación con la ubicación del elemento en la tabla periódica.

(a) Óxidos ácidos y básicos

Puntos clave: Los elementos metálicos suelen formar óxidos básicos y los elementos no metálicos suelen constituir óxidos ácidos.

Un **óxido ácido** es aquel que, disuelto en agua, se une una molécula de H_2O y libera un protón al disolvente circundante:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons OC(OH)_2(ac)$$

$$OC(OH)_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons O_2C(OH)^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

Una interpretación equivalente es que un óxido ácido es aquel que reacciona con una base acuosa (alcalina):

$$CO_2(g) + OH^-(ac) \rightarrow O_2C(OH)^-(ac)$$

Un **óxido básico** es aquel para el cual se transfiere un protón cuando se disuelve en agua:

$$BaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ba^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

La interpretación equivalente en este caso es que un óxido básico es un óxido que reacciona con un ácido:

$$BaO(s) + 2\ H_3O^+(ac) \rightarrow Ba^{2+}(ac) + 3\ H_2O(l)$$

Como el carácter de óxido ácido o básico se correlaciona a menudo con otras propiedades químicas, podrá predecirse una amplia gama de propiedades si se conoce el carácter de los óxidos. En múltiples casos las correlaciones se desprenden a partir de que los óxidos básicos son considerablemente iónicos y de que los óxidos ácidos son prominentemente covalentes. En adición, es probable que un elemento que forma un óxido ácido constituya halogenuros volátiles y covalentes; en contraste, un elemento que forma un óxido básico tiende a constituir un halogenuro iónico y sólido. En resumen, el carácter ácido o básico de un óxido es una señal química de si un elemento debe considerarse un metal o un no metal. Por lo común, los metales forman óxidos básicos y los no metálicos óxidos ácidos.

(b) Anfoterismo

Puntos clave: La división entre metales y no metales en la tabla periódica se caracteriza por la formación de óxidos anfotéricos; el anfoterismo también varía con el estado de oxidación del elemento.

Un **óxido anfotérico** es aquel que reacciona tanto con ácidos como con bases.[5] Así, el óxido de aluminio reacciona con ácidos y álcalis:

$$Al_2O_3(s) + 6\ H_3O^+(ac) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 2[Al(OH_2)_6]^{3+}(ac)$$

$$Al_2O_3(s) + 2\ OH^-(ac) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-(ac)$$

El anfoterismo se observa en los elementos más ligeros de los grupos 2 y 13, como en BeO, Al_2O_3 y Ga_2O_3. También se observa para algunos de los elementos en estados de oxidación altos.

[5] La palabra *anfotérico* se deriva de un término griego que significa *ambos*.

como en MoO_3 y V_2O_5, y algunos de los elementos más pesados de los grupos 14 y 15, como en SnO_2 y Sb_2O_5.

En la figura 4.4 se muestra la ubicación de los elementos que en sus estados de oxidación característicos para su grupo poseen óxidos anfotéricos, los cuales se ubican en la frontera entre los óxidos ácidos y los básicos y, por tanto, sirven como una guía importante para el carácter metálico y no metálico de un elemento. El principio del anfoterismo se correlaciona con un significativo grado de covalencia en los enlaces formados por los elementos, ya sea porque el ion metálico es muy polarizante (como el Be) o porque el ion metálico es polarizado por el átomo de O unido a él (como ocurre en el Sb).

Un importante tema relacionado con el bloque *d* es el número de oxidación necesario para que exista el anfoterismo. En la figura 4.5 se muestra el número de oxidación para el cual un elemento del primer renglón del bloque posee un óxido anfotérico. Se ve que en el lado izquierdo del bloque, del titanio al manganeso y tal vez el hierro, el estado de oxidación +4 es anfotérico (con los valores más altos en el borde de lo ácido y los más bajos en el borde de lo básico). A la derecha del bloque, el anfoterismo se presenta con números de oxidación más bajos: los estados de oxidación +3 para el cobalto y el níquel y de +2 para el cobre y el zinc son totalmente anfotéricos. No hay una manera simple de predecir el anfoterismo, sin embargo, al parecer refleja la capacidad del catión metálico para polarizar los iones óxido que lo rodean —esto es, la introducción de la covalencia en el enlace metal-oxígeno—. El grado de covalencia suele aumentar con el número de oxidación del metal a medida que el catión con carga positiva creciente se vuelve más polarizante (sección 1.9e).

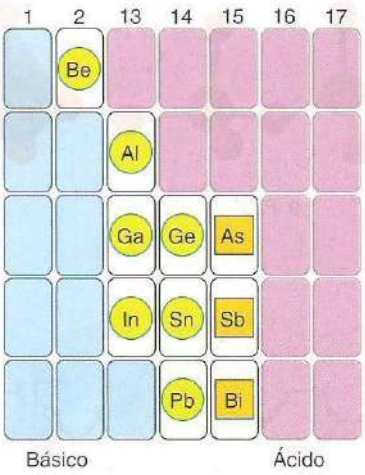


Figura 4.4 Ubicación de elementos que poseen óxidos anfotéricos. Los elementos encerrados en un círculo tienen óxidos anfotéricos en todos los estados de oxidación, mientras que los que se encuentran en un cuadro poseen óxidos ácidos en su estado de oxidación más alto y óxidos anfotéricos en su estado de oxidación más bajo.

Ejemplo 4.6 Uso de la acidez del óxido en el análisis cualitativo

En el esquema tradicional del análisis cualitativo, una solución de iones metálicos se oxida y luego se agrega amoniaco acuoso para elevar el pH. Los iones Fe^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} y V^{3+} se precipitan como óxidos hidratados. La adición de H_2O_2 y NaOH redisuelve a los óxidos de aluminio, cromo y vanadio. Discuta estos pasos en términos de las acideces de los óxidos.

Respuesta Cuando el número de oxidación del metal es +3, todos los óxidos metálicos son suficientemente básicos como para resultar insolubles en una solución con pH ≈ 10. El óxido de aluminio(III) es anfotérico y se redisuelve en solución alcalina para dar iones aluminato, $[Al(OH)_4]$. A su vez, los óxidos de cromo(III) y de vanadio(III) son oxidados por el H_2O_2 para dar iones vanadato, $[VO_4]^{3-}$, e iones cromato, $[CrO_4]^{2-}$, que son los aniones derivados de los óxidos ácidos V_2O_5 y CrO_3, respectivamente.

Autoevaluación 4.6 Si hubiera iones Ti[IV] presentes en la muestra, ¿cómo se comportarían?

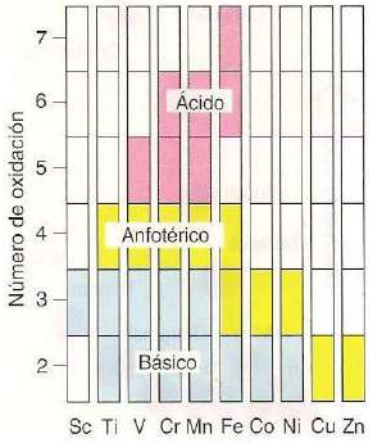


Figura 4.5 Estados de oxidación para los cuales los elementos de la serie 3*d* poseen óxidos anfotéricos. Los óxidos predominantemente ácidos están sombreados en color rosa y los óxidos predominantemente básicos se hallan sombreados en azul.

4.6 Formación de compuestos polioxo

Puntos clave: Los ácidos que contienen al grupo OH se condensan para formar polioxoaniones; la formación de policationes a partir de cationes acuosencillos tiene lugar con la pérdida de H_2O.

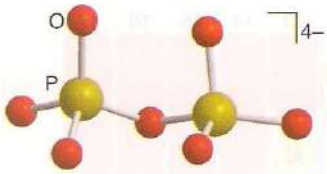
Conforme aumenta el pH de una solución, los iones acuo de los metales que tienen óxidos básicos o anfotéricos experimentan por lo general polimerización y precipitación. Esto se aprovecha para separar iones metálicos, porque la precipitación ocurre de manera cuantitativa a un pH característico para cada metal.

Con excepción del Be^{2+} (que es anfotérico), los elementos de los grupos 1 y 2 no tienen especies importantes en solución más allá de los iones acuo M^+ (ac) y M^{2+} (ac). En contraste, la química de soluciones de los elementos se enriquece de manera considerable a medida que uno se aproxima a la región anfotérica de la tabla periódica. Los dos ejemplos más comunes son los polímeros constituidos por Fe(III) y Al(III), ambos abundantes en la corteza terrestre. En soluciones ácidas, ambos forman iones hexaacuo octaédricos $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ y $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. En soluciones a pH > 4, ambos precipitan en forma de óxidos hidratados gelatinosos:

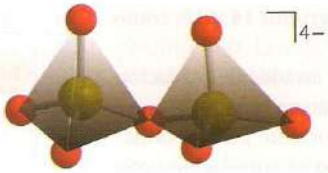
$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(ac) + (3 + n)\,H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3 \cdot nH_2O(s) + 3\,H_3O^+(ac)$$

$$[Al(OH_2)_6]^{3+}(ac) + (3 + n)\,H_2O(l) \rightarrow Al(OH)_3 \cdot nH_2O(s) + 3\,H_3O^+(ac)$$

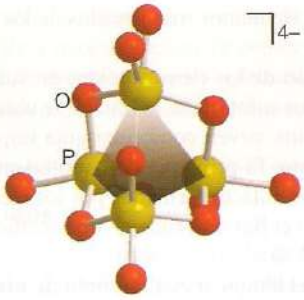
Los polímeros precipitados, que a menudo tienen dimensiones coloidales, cristalizan con lentitud en formas minerales estables. La extensa estructura reticular de los polímeros de



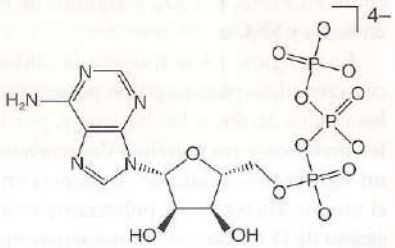
9 $P_2O_7^{4-}$



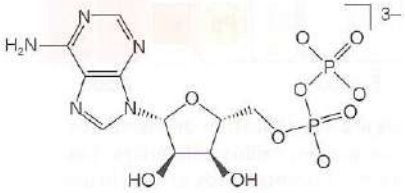
10 $P_3O_7^{4-}$



11 $P_4O_{12}^{4-}$



12 ATP^{4-}



13 ADP^{3-}

aluminio, que se encuentra nítidamente empacada en tres dimensiones, contrasta con los polímeros lineales de sus análogos de hierro. Los policationes de aluminio e iones similares se utilizan de manera provechosa en el tratamiento de agua para precipitar aniones (como F^-) que están presentes como contaminantes en efluentes de plantas refinadoras de aluminio.

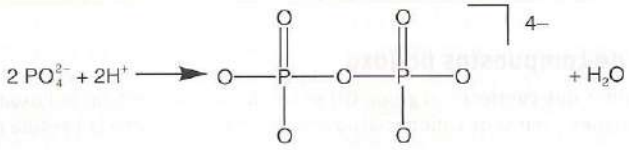
La formación de polioxoaniones a partir de oxoaniones ocurre por protonación de un átomo de O y su salida como H_2O:

$$2\,[CrO_4]^{2-}(ac) + 2\,H_3O^+(ac) \rightarrow (O_3CrOCrO_3)^{2-}(ac) + 3\,H_2O(l)$$

La importancia de los aniones polioxo puede valorarse por el hecho de que incorporan a su estructura la mayor parte de la masa de oxígeno en la corteza terrestre, puesto que incluyen a casi todos los silicatos minerales. Los aniones polioxo también incluyen a los polímeros de fosfato (como ATP) utilizados para transferencia de energía en células vivas.

La formación de polioxoaniones es importante para los primeros iones del bloque *d*, en particular V(V), Mo(VI), W(VI) y (en menor grado) Nb(V), Ta(V) y Cr(VI); *véase* la sección 18.8. Los polioxoaniones se forman cuando se añade una base a las soluciones acuosas de los iones o de sus óxidos en estados de oxidación altos. También algunos no metales forman polioxoaniones, pero sus estructuras son diferentes de las de sus análogos de los metales *d*. Las especies comunes en solución son anillos y cadenas. Los silicatos constituyen ejemplos muy importantes de oxoaniones poliméricos y se examinarán en detalle en el capítulo 13. Un ejemplo de un polisilicato mineral es el $MgSiO_3$, que contiene una cadena infinita de unidades de SiO_3^{2-}. En esta sección ilustraremos algunas de las características de los polioxoaniones usando a los fosfatos como ejemplo.

La reacción de condensación más sencilla, a partir del ion ortofosfato, PO_4^{3-}, es



La eliminación de agua consume protones y reduce a −2 el número de carga promedio de cada átomo de P. Si cada grupo fosfato es representado como un tetraedro con los átomos de O ubicados en los vértices, el ion difosfato, $P_2O_7^{4-}$ (**9**) podrá representarse como (**10**). El ácido fosfórico puede prepararse por hidrólisis del óxido de fósforo(V) sólido, P_4O_{10}. Un paso inicial en el que se utiliza una cantidad limitada de agua produce un ion metafosfato con la fórmula $P_4O_{12}^{4-}$ (**11**). Esta reacción es sólo la más simple entre una gran cantidad de ellas y la separación de productos de la hidrólisis del óxido de fósforo(V) por cromatografía revela la presencia de especies con cadenas de uno a nueve átomos de P. También se encuentran presentes polímeros superiores, los cuales pueden eliminarse de la columna sólo por hidrólisis. La figura 4.6 es una representación esquemática de un cromatograma bidimensional en papel: la secuencia superior de manchas corresponde a polímeros lineales y la secuencia inferior a anillos. Pueden aislarse polímeros de cadena de fórmula P_n con $n = 10$ a 50 como vidrios amorfos mezclados que son análogos a los formados por los silicatos (sección 13.13).

Al principio se mencionó la importancia biológica de los polifosfatos. A un pH fisiológico (cerca de 7.4), el enlace P—O—P es inestable con respecto a la hidrólisis; en consecuencia, su hidrólisis puede servir como un mecanismo para proporcionar la energía destinada a impulsar una reacción (la energía de Gibbs). De manera similar, la formación del enlace P—O—P es un

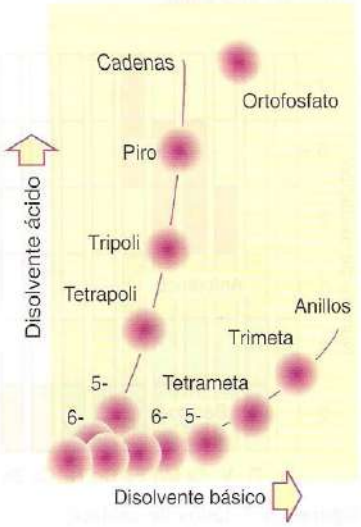


Figura 4.6 Representación de un cromatograma en papel bidimensional de una mezcla compleja de fosfatos formados por reacciones de condensación. El punto de aplicación se colocó en la esquina inferior izquierda. Se realizó primero una separación utilizando un disolvente básico seguida de otra con un disolvente ácido corriendo de manera perpendicular al básico. Esto separa las cadenas abiertas de los anillos. La secuencia superior de manchas corresponde a polímeros lineales y la secuencia inferior a los anillos.

medio para almacenar energía de Gibbs. La clave del intercambio de energía en el metabolismo es la hidrólisis de adenosintrifosfato, ATP (**12**), a adenosindifosfato, ADP (**13**):

$$ATP^{4-} + 2\,H_2O \rightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H_3O^+ \quad \Delta_r G^\ominus = -41\ kJ\ mol^{-1}\ \text{como pH} = 7.4$$

El flujo de energía en el metabolismo depende de la construcción sutil de rutas para preparar ATP a partir de ADP. La energía se utiliza de manera metabólica por medio de rutas que han evolucionado para explotar la cesión de una fuerza motriz termodinámica resultante de la hidrólisis del ATP.

Acidez de Lewis

Puntos clave: Un ácido de Lewis es un aceptor de pares de electrones y una base de Lewis es un donador de pares de electrones.

La teoría de Brønsted-Lowry de los ácidos y las bases se centra en la transferencia de un protón entre especies. Aun cuando este concepto es más general que cualquiera de los que le precedieron, sigue sin tomar en cuenta las reacciones entre sustancias que muestran características similares pero en las cuales no se transfiere ningún protón. Esta deficiencia se solucionó gracias a una teoría más general de la acidez, propuesta por G. N. Lewis el mismo año en que Brønsted y Lowry plantearon la suya (1923). El enfoque de Lewis no adquirió influencia hasta 1930.

Un **ácido de Lewis** es una sustancia que actúa como un aceptor de pares de electrones y una **base de Lewis** es una sustancia que actúa como un donador de pares de electrones.[6] Los ácidos de Lewis se denotan como A y las bases de Lewis como :B, y con frecuencia se omite cualquier otro par no compartido que pudiera estar presente. La reacción fundamental de los ácidos y bases de Lewis es la formación de un **complejo** (o aducto), A—B, en el cual A y :B se enlazan y comparten el par de electrones proporcionados por la base.

4.7 Ejemplos de ácidos y bases de Lewis

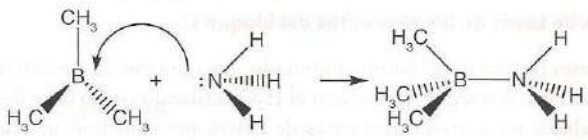
Puntos clave: Los ácidos y las bases de Brønsted exhiben la acidez y basicidad de Lewis, en tanto que la definición de Lewis puede aplicarse a sistemas apróticos.

Un protón es un ácido debido a que puede unirse a un par de electrones, como en la formación de NH_4^+ a partir de NH_3. De esto se infiere que cualquier ácido de Brønsted, como abastecedor de protones, exhibe también acidez de Lewis. Nótese que el ácido de Brønsted HA es el complejo formado por el ácido de Lewis H^+ con la base de Lewis A^-. Decimos que un ácido de Brønsted *exhibe* acidez de Lewis, más que un ácido de Brønsted *sea* un ácido de Lewis. Todas las bases de Brønsted son bases de Lewis, porque un aceptor de protones es también un donador de pares de electrones; por ejemplo: una molécula de NH_3 es tanto una base de Lewis como una base de Brønsted. Por consiguiente, la totalidad del material presentado en las secciones precedentes de este capítulo puede considerarse un caso especial del método de Lewis; empero, como el protón no es esencial para la definición de un ácido o base de Lewis, existe una gama más amplia de sustancias que puede clasificarse como ácidos y bases en el esquema de Lewis de la que puede clasificarse bajo la perspectiva de Brønsted.

Más adelante se dan muchos ejemplos de ácidos de Lewis, pero se debe estar alerta ante las siguientes posibilidades:

1 Una molécula con un octeto incompleto podrá completarlo si acepta un par de electrones.

Un primer ejemplo es el $B(CH_3)_3$, que puede aceptar el par de electrones sin compartir del NH_3 y de otros donadores:



En consecuencia, $B(CH_3)_3$ es un ácido de Lewis.

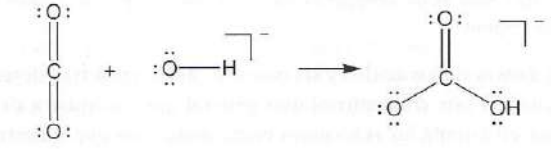
[6] Los términos ácido y base de Lewis se utilizan en estudios de las propiedades de equilibrio de las reacciones. En el contexto de las rapideces de reacción, a un donador de pares de electrones se le llama *nucleófilo* y a un aceptor de electrones se le denomina *electrófilo*.

2 Un catión metálico puede aceptar un par de electrones cedidos por una base en un compuesto de coordinación.

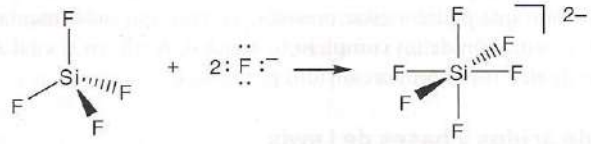
Este aspecto de los ácidos y bases de Lewis se trata ampliamente en los capítulos 8 y 19. Un ejemplo lo constituye la hidratación del Co^{2+}, en donde los pares sin compartir del H_2O (que actúan como una base de Lewis) son donados al catión central para generar $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. En consecuencia, el catión Co^{2+} es el ácido de Lewis.

3 Una molécula o ion con un octeto completo puede reorganizar sus electrones de valencia y aceptar un par de electrones adicional.

Por ejemplo, el CO_2 actuará como un ácido de Lewis al formar el HCO_3^- luego de aceptar un par de electrones por parte de un átomo de O de un ion OH^-.



4 Una molécula o ion puede ser capaz de expandir su capa de valencia (o simplemente ser lo suficientemente grande) para aceptar otro par de electrones. Un ejemplo es la formación del complejo $[SiF_6]^{2-}$ cuando dos iones F^- (las bases de Lewis) se enlazan al SiF_4 (el ácido).



Este tipo de acidez de Lewis es común para los halogenuros de los elementos del bloque *p* más pesados, como SiX_4, AsX_3 y PX_5 (con X como halógeno).

Ejemplo 4.7 Identificación de ácidos y bases de Lewis

Identifique los ácidos y bases de Lewis en las reacciones (a) $BrF_3 + F^- \rightarrow BrF_4^-$, (b) $KH + H_2O \rightarrow KOH + H_2$.

Respuesta (a) El ácido BrF_3 adiciona la base F^-. (b) El hidruro iónico complejo KH proporciona la base H^- para desplazar al ácido H^+ del agua para dar H_2 junto con KOH, en donde la base OH^- se combina con el muy débil ácido K^+.

Autoevaluación 4.7 Identifique los ácidos y bases en las reacciones (a) $FeCl_3 + Cl^- \rightarrow FeCl_4^-$, (b) $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$.

4.8 Características por grupo de los ácidos de Lewis

Las propiedades químicas de muchos compuestos pueden entenderse en términos de la acidez y la basicidad de Lewis. Aquí consideramos las propiedades de ácidos y bases de Lewis de compuestos de los elementos del grupo principal.

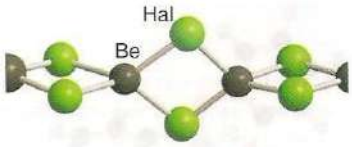
(a) Ácidos y bases de Lewis de los elementos del bloque *s*

La existencia de iones de metales alcalinos hidratados en agua puede considerarse como un aspecto de su carácter de ácido según Lewis, con el H_2O actuando como base de Lewis. Los iones de los metales alcalinos no actúan como bases de Lewis, pero sus fluoruros actúan como una fuente de la base de Lewis F^- y forman complejos de fluoruro con ácidos de Lewis, como SF_4.

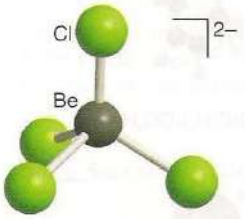
$$CsF + SF_4 \rightarrow Cs^+[SF_5]^-$$

El átomo de Be en los dihalogenuros de berilio actúa como un ácido de Lewis e integra una estructura en cadena polimérica en el estado sólido (**14**). En esta estructura, se forma un enlace σ

cuando un par de electrones sin compartir de un ion halogenuro, que actúa como una base de Lewis, es donado a un orbital híbrido sp^3 vacío en el átomo Be. La acidez de Lewis del cloruro de berilio también está demostrada por la formación de aductos como $BeCl_4^{2-}$ (**15**).



14 $BeHal_2$

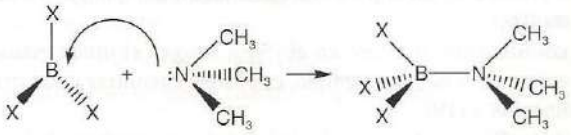


15 $BeCl_4^{2-}$

(b) Ácidos de Lewis del grupo 13

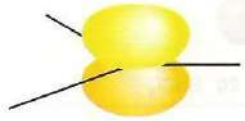
Puntos clave: La capacidad de los trihalogenuros de boro para actuar como ácidos de Lewis por lo general aumenta en el orden $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$; los halogenuros de aluminio son diméricos en fase gaseosa y se utilizan como catalizadores en solución.

Las moléculas planas BX_3 y AlX_3 tienen octetos incompletos, y el orbital p vacante perpendicular al plano (**16**) puede aceptar un par sin compartir de una base de Lewis:

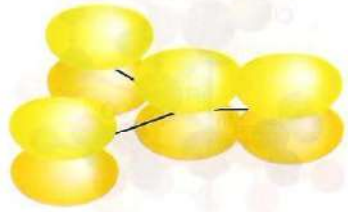


La molécula del ácido se vuelve piramidal a medida que se forma el complejo y los enlaces B—X se alejan de sus nuevos vecinos.

El orden de la estabilidad termodinámica para los complejos de $:N(CH_3)_3$ con BX_3 es $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Este orden es el opuesto al esperado en base a las electronegatividades relativas de los halógenos: un argumento basado en la electronegatividad sugeriría que el fluoruro, el halógeno más electronegativo, debe dejar al átomo B en el BF_3 con la mayor deficiencia electrónica y, por ende, debiera de ser capaz de formar el enlace más fuerte con la base que llega. La explicación aceptada hoy día es que los átomos de halógeno en la molécula de BX_3 pueden formar enlaces π con el orbital vacío B2p (**17**) y que esos enlaces π deben estarse rompiendo para permitir que el orbital aceptor esté disponible para la formación de complejos. El enlace π también favorece la estructura plana de la molécula, estructura que debe convertirse en tetraédrica al transformarse en el aducto. El pequeño átomo de F forma los enlaces π más fuertes con el orbital B2p: recuérdese que el enlace p-p π es más fuerte para elementos del periodo 2, en gran medida debido a los pequeños radios atómicos de esos elementos y del significativo traslapo entre sus orbitales 2p compactos. De esta manera, la molécula de BF_3 posee el enlace π más fuerte que debe romperse cuando la amina forme el enlace N—B.

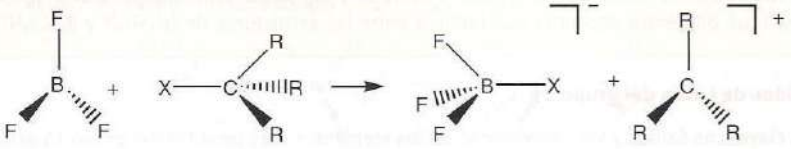


16 AlX_3 y BX_3



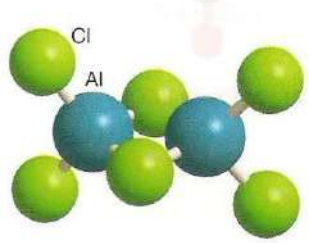
17

El trifluoruro de boro es muy utilizado como catalizador industrial. Su papel consiste en remover las bases unidas al carbono[7] para generar carbocationes:



El trifluoruro de boro es un gas, pero se disuelve en éter dietílico para dar una solución muy práctica de utilizar. Esta disolución también refleja el carácter de los ácidos de Lewis porque, a medida que el BF_3 se disuelve, forma un complejo con el átomo de :O de una molécula del disolvente.

Los halogenuros de aluminio son diméricos en la fase gaseosa; por ejemplo, el cloruro de aluminio tiene una fórmula molecular Al_2Cl_6 en el vapor (**18**). Cada átomo de Al actúa como un ácido hacia un átomo de Cl perteneciente en un principio al otro átomo de Al. El cloruro de aluminio es un ácido de Lewis de uso común como catalizador para reacciones orgánicas. Los ejemplos clásicos son la alquilación de Friedel-Crafts (la condensación de R^+ a un anillo aromático) y la acilación (la condensación de RCO) durante las cuales se forma $AlCl_4^-$. En la figura 4.7 se muestra el ciclo catalítico.



18 Al_2Cl_6

(c) Ácidos de Lewis del grupo 14

Puntos clave: Los elementos distintos al carbono en su grupo exhiben hipervalencia y actúan como ácidos de Lewis alcanzando la penta y hexacoordinación; además, el cloruro de estaño(II) es tanto un ácido como una base de Lewis.

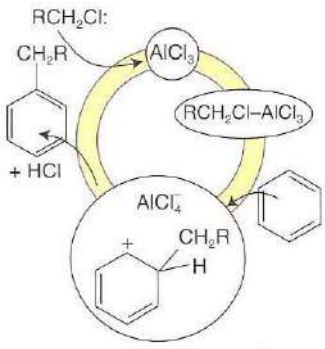
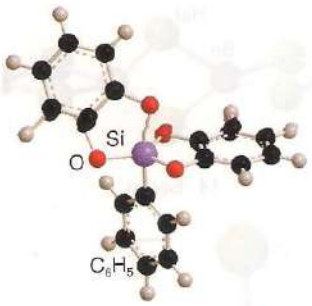
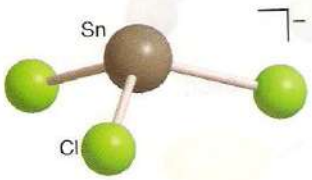


Figura 4.7 Ciclo catalítico para la reacción de alquilación de Friedel-Crafts.

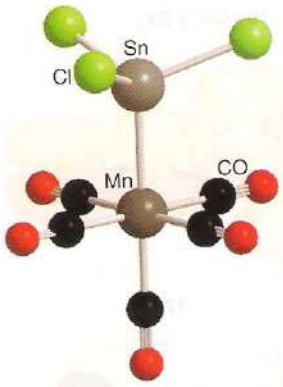
[7] Las bases que abandonan a una estructura (grupos salientes) a veces son denominadas *nucleófugos*.



19 $[Si(C_6H_5)(OC_6H_4O)_2]^-$

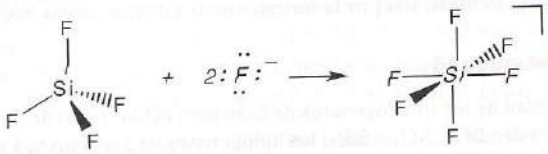


20 $SnCl_3^-$



21 $[Mn(SnCl_3)(CO)_5]$

A diferencia del carbono, un átomo de Si puede expandir su capa de valencia (o ésta es lo suficientemente grande) para volverse hipervalente:



El germanio y el estaño pueden actuar de manera similar. Como la base de Lewis F^-, auxiliada por un protón, puede desplazar al O^{2-} de los silicatos, el ácido fluorhídrico puede corroer el vidrio (SiO_2). La tendencia en la acidez para SiX_4, que sigue el orden $SiI_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$, se correlaciona con el aumento en el poder electroatractor del halógeno de I a F y es el inverso del que se sigue para BX_3.

El número de coordinación 6, como en el $[SiF_6]^-$, no es el único estado de coordinación para el silicio por arriba de 4. Así por ejemplo, es posible encontrar una estructura bipiramidal trigonal con coordinación 5 (**19**).

El cloruro de estaño(II) es tanto un ácido de Lewis como una base de Lewis. Como ácido, el $SnCl_2$ se combina con Cl^- para formar $SnCl_3^-$ (**20**). Este complejo retiene un par de electrones sin compartir, y en ocasiones es más revelador escribir su fórmula como: $SnCl_3^-$. Actúa como una base para formar enlaces metal-metal, como en el complejo $(CO)_5Mn—SnCl_3$ (**21**). En la actualidad los compuestos que contienen enlaces metal-metal son foco de mucha atención en química inorgánica, como veremos más adelante (sección 18.11). Los halogenuros de estaño (IV) son ácidos de Lewis, y reaccionan con iones halogenuro para formar SnX_6^{2-}:

$$SnCl_4 + 2\ Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-}$$

La fuerza de la acidez de Lewis sigue el orden $SnF_4 > SnCl_4 > SnBr_4 > SnI_4$.

Ejemplo 4.8 Predicción de la basicidad relativa de Lewis de compuestos

Racionalice las basicidades relativas de Lewis (a) $(H_3Si)_2O < (H_3C)_2O$; (b) $(H_3Si)_3N < (H_3C)_3N$.

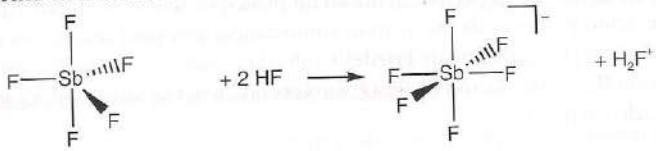
Respuesta Los elementos no metálicos del periodo 3 e inferiores pueden utilizar orbitales *d* disponibles para expandir sus capas de valencia mediante la deslocalización de los pares sin compartir de O o N, de modo que el éter silílico y la sililamina son las bases de Lewis más débiles de cada par.

Autoevaluación 4.8 Dado que un enlace π entre Si y los pares sin compartir del N son importantes, ¿qué diferencia esperaría que hubiera entre las estructuras de $(H_3Si)_3N$ y $(H_3C)_3N$?

(d) Ácidos de Lewis del grupo 15

Puntos clave: Los óxidos y los halogenuros de los elementos más pesados del grupo 15 actúan como ácidos de Lewis.

El pentafluoruro de fósforo es un ácido de Lewis fuerte y forma complejos con éteres y aminas, mientras que los elementos más pesados del grupo del nitrógeno (grupo 15) constituyen algunos de los más importantes ácidos de Lewis, siendo el SbF_5 uno de los compuestos más estudiados. Este ácido de Lewis puede utilizarse para producir algunos de los ácidos de Brønsted más fuertes, como en la reacción



Un **superácido** es una mezcla que puede protonar casi cualquier compuesto orgánico. Los superácidos más comunes se forman al disolver SbF_5 en HSO_3F o HF anhidro (cuadro 4.1).

(e) Ácidos de Lewis del grupo 16

Puntos clave: El dióxido de azufre puede actuar como ácido de Lewis mediante la formación de un complejo; para actuar como una base de Lewis, la molécula de SO_2 puede donar un par sin compartir del S o el de uno de los O a un ácido de Lewis.

Cuadro 4.1 Superácidos

Un *superácido* es una sustancia donadora de protones más eficaz que el H_2SO_4 al 100% en masa. Los superácidos suelen ser líquidos viscosos y corrosivos, pueden ser hasta 10^{18} veces más ácidos que el H_2SO_4 al 100% y se forman cuando un ácido de Lewis poderoso se disuelve en un ácido de Brønsted poderoso. Los superácidos más comunes se generan cuando se disuelve SbF_5 en ácido fluorosulfónico, HSO_3F, o en HF anhidro. Una mezcla equimolar de SbF_5 y HSO_3F se conoce como *ácido mágico* debido a su capacidad para disolver cera. El aumento en la acidez se debe a la formación de un protón solvatado, que es un mejor donador de protones que el ácido:

$$SbF_5(l) + 2\ HSO_3F(l) \rightarrow H_2SO_3F^+(sol) + SbF_5SO_3F^-(sol)$$

Un superácido aún más fuerte se forma cuando se agrega SbF_5 a HF anhidro:

$$SbF_5(l) + 2\ HF(l) \rightarrow H_2F^+(sol) + SbF_6^-(sol)$$

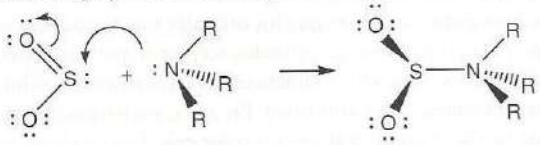
Otros pentafluoruros también forman superácidos en HSO_3F y HF y la acidez de esos compuestos se reduce en el orden $SbF_5 > AsF_5 > TaF_5 > NbF_5 > PF_5$.

En el decenio de 1960, George Olah y sus colegas de la Case Western Reserve University encontraron que los iones carbonio son estabilizados cuando se disuelven hidrocarburos en superácidos. Antes de los experimentos de Olah, no había sido posible estudiar a los carbocationes, y este trabajo le valió obtener el premio Nobel de química en 1994. En química inorgánica, los superácidos se han utilizado para observar una amplia variedad de cationes reactivos como S_8^{2+}, $H_3O_2^+$, Xe_2^+ y HCO^+, algunos de los cuales han sido aislados con fines de caracterización estructural.

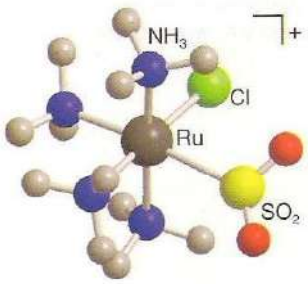
Lecturas adicionales

G.A. Olah, G.P. Prakash y *J. Sommer, Superacids*. Wiley, Nueva York (1985).
R.J. Gillespie y J. Laing, "Superacid solutions in hydrogen fluoride", *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6053.

El dióxido de azufre es lo mismo un ácido que una base de Lewis. Su acidez de Lewis se ilustra por la formación de un complejo con una trialquilamina, que actúa como base de Lewis:

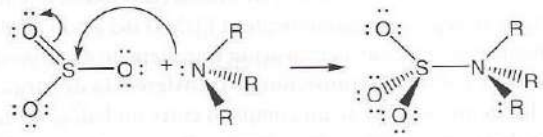


Para actuar como base de Lewis, la molécula de SO_2 puede donar ya sea el par de electrones sin compartir del S o uno de los que poseen los átomos de O a un ácido de Lewis. Cuando el ácido es SbF_5 el átomo de O del SO_2 actúa como donador de pares de electrones, pero cuando el ácido es Ru(II) el átomo de S actúa como el donador (**22**).

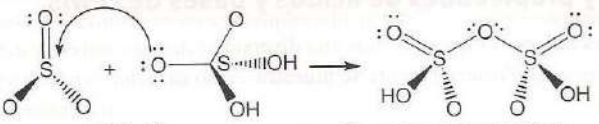


22 $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$

El trióxido de azufre es un ácido de Lewis fuerte y una base de Lewis muy débil (donadora de O). Su acidez se ilustra con la reacción



Un aspecto clásico de la acidez del SO_3 es su reacción altamente exotérmica con el agua en la formación de ácido sulfúrico. El problema resultante de tener que disipar grandes cantidades de calor del reactor utilizado para la producción comercial del ácido se resuelve al utilizar un proceso de dos etapas que se basa en otro aspecto de la acidez de Lewis del trióxido. Antes de la dilución, el trióxido de azufre se disuelve en ácido sulfúrico para formar la mezcla conocida como *óleum*. Esta reacción es un ejemplo de formación del complejo ácido-base de Lewis:



El $H_2S_2O_7$ puede entonces hidrolizarse en una reacción menos exotérmica:

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4$$

(f) Ácidos de Lewis de los halógenos

Punto clave: Las moléculas de bromo y yodo actúan como ácidos de Lewis blandos.

El Br_2 y el I_2, quienes exhiben una intensa coloración, expresan la acidez de Lewis de una manera interesante y sutil. La fuerte absorción en la parte del visible del espectro para Br_2 e I_2 proviene

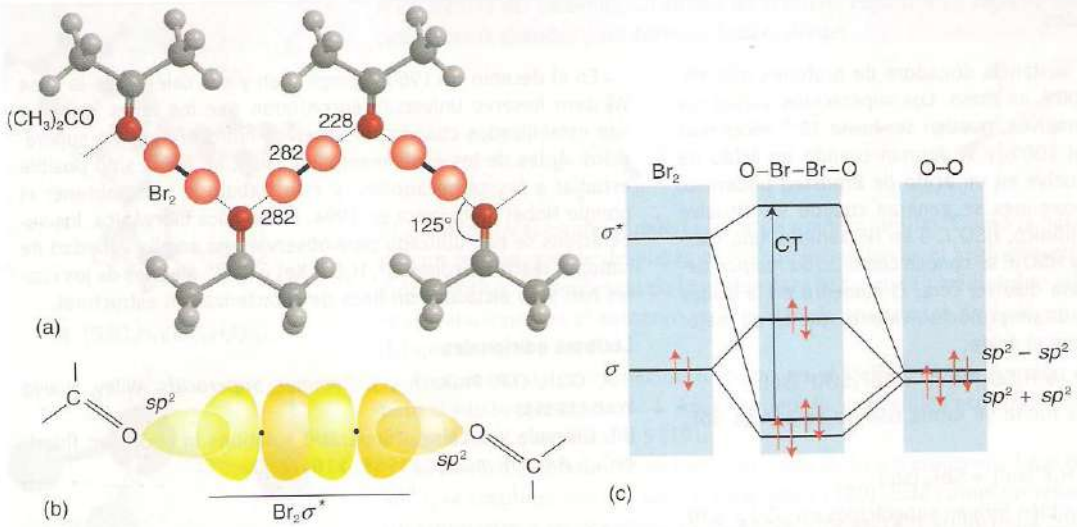


Figura 4.8 Interacción del Br_2 con los grupos carbonilo de dos moléculas de propanona. (a) Estructura de $(CH_3)_2COBr_2$ mostrada por difracción de rayos X. (b) Traslapo de orbitales responsable de la formación del complejo. (c) Diagrama parcial del nivel de energía de orbitales moleculares para los orbitales σ y σ^* en el Br_2 con las combinaciones apropiadas de los orbitales sp^2 en los dos átomos de O. La transición de transferencia de carga se designa como CT.

de ciertas transiciones que se efectúan hacia orbitales vacíos de bajo contenido energético. Los colores de estas especies sugieren entonces que los orbitales vacíos podrían ser lo suficientemente bajos en energía como para constituirse en orbitales aceptores que participen en la formación de complejos ácido-base de Lewis.[8] El yodo es violeta en las fases gaseosa y sólida y en disolventes no donadores como el triclorometano (cloroformo). En agua, propanona (acetona) o etanol, todos los cuales son bases de Lewis, el yodo adquiere un color café. Los cambios de color son debidos a un complejo disolvente-soluto que se forma a partir del par sin compartir de los átomos de O de las moléculas donadoras y de un orbital σ^* de bajo nivel energético del dihalógeno.

En la figura 4.8 se muestra la interacción del Br_2 con el grupo carbonilo de la propanona. La ilustración también muestra la transición responsable de la nueva banda de absorción observada cuando se forma un complejo. El orbital del cual se origina el electrón en la transición es predominantemente el orbital del par sin compartir de la base (la cetona), mientras que el orbital en el cual ocurre la transición es predominantemente el LUMO del ácido (el dihalógeno). De esta manera, en una primera aproximación, la transición transfiere un electrón de la base al ácido, y es por eso que se le conoce como una **transición de transferencia de carga**.

El ion triyoduro, I_3^-, es un ejemplo de un complejo entre un halógeno ácido (I_2) y una base halogenuro (I^-). Una de las aplicaciones de su formación es producir yodo molecular soluble en agua, de modo que pueda utilizarse como reactivo titulante:

$$I_2(s) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac) \qquad K = 725$$

El ion triyoduro es un ejemplo de una extensa clase de iones polihalogenuro (sección 16.7).

Reacciones y propiedades de ácidos y bases de Lewis

Los ácidos y bases de Lewis experimentan una diversidad de reacciones características, las cuales serán revisadas aquí. Posteriormente se muestra cómo caracterizar las fuerzas de los ácidos y bases de Lewis.

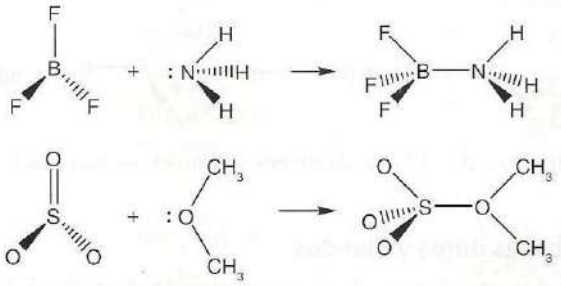
4.9 Tipos fundamentales de reacción

La reacción ácido-base de Lewis más simple en fase gaseosa o en disolventes no coordinantes es la **formación de complejos**:

$$A + :B \rightarrow A - B$$

[8] Los términos *complejo donador-aceptor* y *complejo de transferencia de carga* se utilizaron alguna vez para denotar a estos complejos; sin embargo, la distinción entre esos complejos y los más familiares complejos ácido-base de Lewis es arbitraria, y en la bibliografía actual los términos se usan de una manera más o menos indistinta.

Dos ejemplos son:



Ambas reacciones incluyen ácidos y bases de Lewis que son estables de manera independiente en la fase gaseosa o en disolventes que no forman complejos con ellos. En consecuencia, las especies individuales (así como los complejos) pueden estudiarse de manera experimental.

En la figura 4.9 se muestra la interacción de orbitales responsable del enlace en los complejos de Lewis. El carácter exotérmico de la formación del complejo tiene sus raíces en el hecho de que el orbital de enlace recién constituido es poblado por los dos electrones proporcionados por la base, mientras que el orbital de antienlace recién formado se deja sin ocupar. Como resultado de ello, hay una disminución neta de energía cuando se forma el enlace.

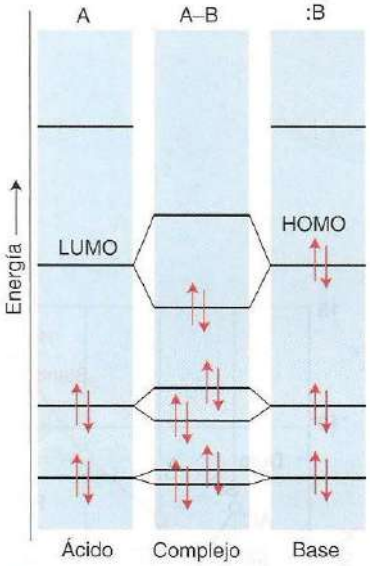


Figura 4.9 Representación de orbitales moleculares de las interacciones orbitales responsables de la formación de un complejo entre el ácido de Lewis A y la base de Lewis :B.

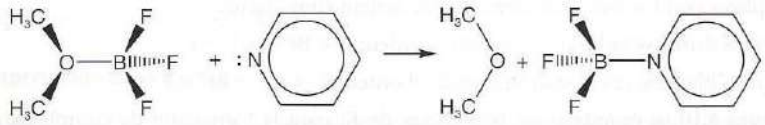
(a) Reacciones de desplazamiento

Punto clave: En una reacción de desplazamiento, un ácido o una base expulsa a otro ácido o base del complejo de Lewis.

El **desplazamiento** de una base de Lewis por otra es una reacción de la forma:

$$B{-}A + :B' \rightarrow B: + A{-}B'$$

Un ejemplo es



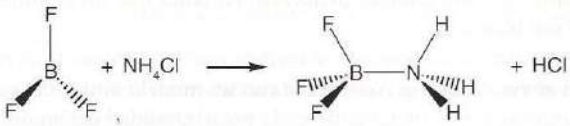
Todas las reacciones de transferencia de protones de Brønsted son de este tipo, como en

$$HS^-(ac) + H_2O(l) \rightarrow S^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$$

En esta reacción, la base de Lewis H_2O desplaza la base de Lewis S^{2-} de su complejo con el ácido H^+. También es posible el desplazamiento de un ácido por otro,

$$A' + B{-}A \rightarrow A'{-}B + A$$

como en la reacción



En el contexto de los complejos de los metales *d*, una reacción de desplazamiento en la cual un ligante es expulsado del complejo y es reemplazado por otro suele denominarse **reacción de sustitución** (sección 20.1).

(b) Reacciones de metátesis

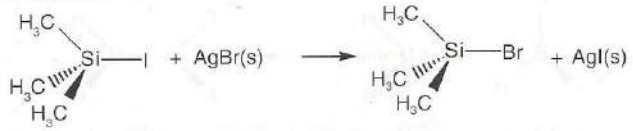
Punto clave: Una reacción de metátesis es una reacción de desplazamiento asistida por la formación de otro complejo.

Una **reacción de metátesis** (o *reacción de doble desplazamiento*) es un intercambio entre secciones estructurales:[9]

$$A{-}B + A'{-}B' \rightarrow A{-}B' + A'{-}B$$

[9] El nombre *metátesis* viene del término griego para el intercambio.

El desplazamiento de la base :B por :B′ es asistido por la extracción de :B por parte del ácido A′. Un ejemplo es la reacción



Aquí la base Br^- desplaza al I^- y la salida de este último es asistida por la formación de AgI, menos soluble.

4.10 Ácidos y bases duros y blandos

El protón (H^+) fue el aceptor de pares de electrones clave en el estudio de las fuerzas de ácidos y bases de Brønsted. Cuando se consideran los ácidos y bases de Lewis, debe tomarse en cuenta una mayor variedad de aceptores y, por tanto, de más factores que influyen en las interacciones entre donadores y aceptores de pares de electrones.

(a) Clasificación de ácidos y bases

Puntos clave: Los ácidos y bases duros y blandos se identifican de manera empírica por medio de las tendencias en las estabilidades de los complejos que forman: los ácidos duros tienden a unirse con las bases duras y los ácidos blandos tienden a unirse con las bases blandas.

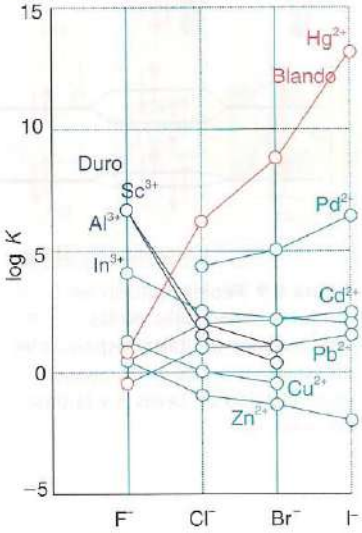


Figura 4.10 Tendencias en las constantes de estabilidad para la formación de complejos con una diversidad de bases de iones halogenuro. Los iones duros se indican con las líneas azules y los iones blandos con la línea roja, mientras que los iones en la frontera entre lo duro y lo blando se señalan con líneas verdes.

Resulta útil cuando consideramos las interacciones entre los ácidos y las bases de Lewis que contienen elementos extraídos a lo largo de la tabla periódica tener en cuenta por lo menos dos clases principales de sustancias. La clasificación de sustancias como ácidos y bases *duros* y *blandos* fue planteada por R.G. Pearson; se trata de una generalización —y de una reasignación más evocadora de nombres— de la distinción entre dos tipos de comportamiento que en su origen S. Ahrland, J. Chatt y N.R. Davies nombraron como "clase *a*" y "clase *b*", respectivamente.

Las dos clases se identifican de manera empírica mediante el orden opuesto de fuerzas (medidas por la constante de equilibrio K_f para la formación del complejo) con las cuales constituyen complejos con los iones halogenuro, que actúan como bases:

- Los ácidos duros se enlazan siguiendo el orden: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
- Los ácidos blandos se enlazan siguiendo el orden: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

En la figura 4.10 se muestran las tendencias de K_f para la formación de complejos con una diversidad de bases de iones halogenuro. Las constantes de equilibrio aumentan gradualmente de F^- a I^- cuando el ácido es Hg^{2+}, lo cual indica que Hg^{2+} es un ácido blando. La tendencia es menos gradual pero en la misma dirección para Pb^{2+}, lo que revela que este ion es un ácido blando que reside en la frontera entre lo duro y lo blando (en lo sucesivo, *de frontera*). Para Zn^{2+}, la tendencia es en el sentido opuesto, de modo que este ion es un ácido duro de frontera; a su vez, la pendiente gradual hacia abajo para Al^{3+} indica que se trata de un ácido duro. Una regla útil y práctica consiste en recordar que los cationes pequeños y no fácilmente polarizables son duros y forman complejos con aniones pequeños, en tanto que los cationes grandes resultan más polarizables y son blandos.

Para Al^{3+}, la fuerza del enlace aumenta a medida que se incrementa el parámetro electrostático ($\xi = z^2/r$) del anión, lo cual es compatible con un modelo iónico del enlace. Para Hg^{2+}, la fuerza de unión aumenta con el incremento en la polarizabilidad del anión. Estas dos correlaciones sugieren que los cationes de los ácidos duros forman complejos en los cuales las interacciones culómbicas o iónicas son dominantes, y que los cationes de los ácidos blandos integran más complejos donde el enlace covalente es importante.

Una clasificación similar puede aplicarse a los ácidos y bases moleculares neutros. Por ejemplo, el ácido de Lewis fenol forma un complejo más estable mediante un enlace de hidrógeno con $(C_2H_5)_2O$: más que con $(C_2H_5)_2S$:, comportamiento que es análogo a la preferencia de Al^{3+} por F^- sobre Cl^-. En contraste, el ácido de Lewis I_2 forma un complejo más estable con $(C_2H_5)_2S$:, de lo cual se puede concluir que el fenol es duro, mientras que el I_2 es blando.

En general, los ácidos se identifican como blandos o duros por medio de la estabilidad termodinámica de los complejos que forman, como se establece para los iones halogenuro de arriba y para otras especies como sigue:

- Los ácidos duros se enlazan siguiendo el orden: $R_3P \ll R_3N, R_2S \ll R_2O$
- Los ácidos blandos se enlazan siguiendo el orden: $R_2O \ll R_2S, R_3N \ll R_3P$

Tabla 4.3 Clasificación de ácidos y bases de Lewis*

Duro	De frontera	Blando
Ácidos H^+, Li^+, Na^+, K^+	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Cu^+, Au^+, Ag^+, Tl^+, Hg^+
Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}
Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}	SO_2, BBr_3	BH_3
SO_3, BF_3		
Bases F^-, OH^-, H_2O, NH_3	NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-	H^-, R^-, $\underline{C}N^-$, CO, I^-
CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}	N_3^-, N_2	$\underline{S}CN^-$, R_3P, C_6H_5
SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-	C_6H_5N, SCN^-	R_2S

* El elemento subrayado es el sitio de unión al que se refiere la clasificación.

Las bases también pueden definirse como blandas o duras. Las bases como los halogenuros y los oxaniones se clasifican como duras porque el enlace iónico será predominante en la mayor parte de los complejos que formen. Muchas bases blandas se enlazan a través de un átomo de carbono, como CO y CN^-. Además de donar densidad electrónica al metal mediante la interacción σ, estas especies son capaces de aceptar densidad electrónica por medio de orbitales π presentes en la base; en consecuencia, el enlace es predominantemente covalente en carácter. Como estas bases blandas son capaces de aceptar densidad electrónica en orbitales π, se conocen como π **ácidas.** En el capítulo 19 se examinará la naturaleza de este enlace.

De la definición de dureza se infiere que

- Los ácidos duros tienden a unirse a las bases duras.
- Los ácidos blandos tienden a unirse a las bases blandas.

Cuando las diferentes especies se analizan con estas reglas en mente, es posible identificar la clasificación resumida en la tabla 4.3.

(b) Interpretación de la dureza

Puntos clave: Las interacciones ácido-base duras son predominantemente electrostáticas, mientras que las interacciones ácido-base blandas son predominantemente covalentes.

El enlace entre ácidos y bases duros puede describirse aproximadamente en términos de las interacciones dipolo-dipolo o iónicas. Los ácidos y bases blandos son más polarizables que los ácidos y bases duros, de modo que la interacción ácido-base tiene un carácter más pronunciadamente covalente.

Aunque el tipo de enlaces que se constituyen es una razón importante para distinguir entre las dos clases, no se debe olvidar que hay otras contribuciones a la energía de Gibbs para la formación de complejos y, por tanto, a la constante de equilibrio. Entre esas contribuciones se encuentran las siguientes:

1 El reacomodo de los sustituyentes del ácido y la base, que puede ser necesario para permitir la formación del complejo.
2 La repulsión estérica entre sustituyentes en el ácido y la base.
3 La competencia con el disolvente en las reacciones en solución.

Más adelante se verá en este capítulo que esas contribuciones adicionales pueden tener un marcado efecto en el resultado de la reacción.

(c) Consecuencias químicas de la dureza

Puntos clave: Las interacciones duro-duro y blando-blando ayudan a sistematizar la formación de complejos, pero deben considerarse a la luz de otras posibles influencias para el enlace.

Los conceptos de dureza y blandura ayudan a racionalizar gran parte de la química inorgánica; por ejemplo, son útiles para elegir las condiciones preparativas y predecir la dirección de las reacciones, además de racionalizar los resultados de las reacciones de metátesis. Sin embargo, al utilizar estos conceptos, siempre deben considerarse los otros factores que pueden afectar el

resultado de las reacciones. Esta comprensión de las reacciones químicas se profundizará en el resto del libro; por el momento, limitaremos el análisis a algunos ejemplos concretos.

La clasificación de moléculas e iones como ácidos y bases duros y blandos ayuda a entender la distribución terrestre de los elementos descritos en el capítulo 1. La tendencia de los ácidos blandos a enlazarse con bases blandas y de los ácidos duros a enlazarse con bases duras explica ciertos aspectos de la **clasificación de Goldschmidt** de los elementos en cuatro tipos, un esquema muy utilizado en geoquímica. Dos de las clases son los **elementos litófilos** y los **elementos calcófilos**. Los elementos litófilos, que se encuentran sobre todo en la corteza terrestre (la litósfera) en forma de silicatos minerales, incluyen al litio, magnesio, titanio, aluminio y cromo (como sus cationes). Estos cationes son duros y se encuentran en asociación con la base dura O^{2-}. Los elementos calcófilos, por su parte, se hallan a menudo en combinación con sulfuros (y seleniuros y telururos) minerales e incluyen al cadmio, plomo, antimonio y bismuto. Estos elementos (como sus cationes) son blandos y se encuentran en asociación con la base blanda S^{2-} (o Se^{2-} y Te^{2-}); a su vez, los cationes de zinc son duros de frontera, pero más blandos que Al^{3+} y Cr^{3+}, y así el zinc también suele encontrarse en forma de sulfuro.

Ejemplo 4.9 Explicación de la clasificación de Goldschmidt

Los minerales comunes de níquel y cobre son sulfuros; en contraste, el aluminio se obtiene del óxido y el calcio del carbonato. ¿Pueden explicarse estas observaciones en términos de la dureza?

Respuesta De la tabla 4.3 se sabe que O^{2-} y CO_3^{2-} son bases duras y que S^{2-} es una base blanda. En la tabla también se muestra que los cationes Ni^{2+} y Cu^{2+} son ácidos considerablemente más blandos que Al^{3+} o Ca^{2+}. Por tanto, la regla duro-duro y blando-blando muestra consistencia con la distribución observada.

Autoevaluación 4.9 De los metales cadmio, rubidio, cromo, plomo, estroncio y paladio, ¿cuáles podrían encontrarse en aluminosilicatos minerales y cuáles en sulfuros minerales?

Tabla 4.4 Parámetros de Drago-Wayland para algunos ácidos y bases*

	E	*C*
Ácidos		
Pentacloruro de antimonio	15.1	10.5
Trifluoruro de boro	20.2	3.31
Yodo	2.05	2.05
Monocloruro de yodo	10.4	1.70
Fenol	8.86	0.90
Dióxido de azufre	1.88	1.65
Triclorometano	6.18	0.32
Trimetilborano	12.6	3.48
Bases		
Acetona	2.02	4.67
Amoniaco	2.78	7.08
Benceno	0.57	1.21
Sulfuro de dimetilo	0.70	15.26
Dimetilsulfóxido	2.76	5.83
Metilamina	2.66	12.00
p-Dioxano	2.23	4.87
Piridina	2.39	13.10
Trimetilfosfina	17.2	13.40

* Los parámetros *E* y *C* a menudo se reportan para dar ΔH en kcal mol^{-1}; en esta tabla hemos multiplicado a ambos por $\sqrt{(4.184)}$ para obtener ΔH en kJ mol^{-1}.

Los aniones poliatómicos pueden contener átomos donadores de diferente dureza. Por ejemplo, el ion SCN^- es una base que posee tanto un átomo de N duro como un átomo de S blando. De esta manera, el ion se enlaza al átomo de Si duro a través del N; sin embargo, con un ácido blando, como un ion metálico en un estado de oxidación bajo, el ion se enlaza a través del S. Por ejemplo, el platino(II) forma Pt—SCN en el complejo $[Pt(SCN)_4]^{2-}$.

4.11 Parámetros de acidez termodinámica

Puntos clave: Las entalpías estándar de formación de complejos se reproducen mediante los parámetros *E* y *C* de la ecuación de Drago-Wayland, que refleja en parte las contribuciones iónicas y covalentes al enlace del complejo.

Una importante alternativa a la clasificación duro-blando de ácidos y bases hace uso de un enfoque en el cual el reacomodo estructural y electrónico y los efectos estéricos son incorporados en un pequeño conjunto de parámetros. Las entalpías estándar de reacción de formación de complejos

$$A(g) + B(g) \rightarrow A{-}B(g) \qquad \Delta_r H^\ominus (A{-}B)$$

pueden reproducirse por medio de la **ecuación de Drago-Wayland**:

$$-\Delta_r H^\ominus(A{-}B)/(\text{kJ mol}^{-1}) = E_A E_B + C_A C_B \qquad (4.5)$$

Los parámetros *E* y *C* fueron planteados con la idea de que representasen factores *electrostáticos* y *covalentes*, respectivamente, pero en realidad debían dar cabida a todos los factores, a excepción de la solvatación. Los compuestos que aparecen en la tabla 4.4 y para los cuales se indica el valor de sus parámetros satisfacen la ecuación con un error de menos de $\pm$ 3kJ mol^{-1}, tal y como acontece con un número mucho más grande de ejemplos en los artículos originales.

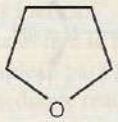
La ecuación de Drago-Wayland es semiempírica, pero ha tenido éxito y es útil. Además de proporcionar las estimaciones de las entalpías de formación para alrededor de 1500 complejos, esas entalpías pueden combinarse para calcular las entalpías de reacciones de desplazamiento y metátesis. Asimismo, la ecuación es útil para estudiar reacciones de ácidos y bases en disolventes no polares no coordinantes, así como para estudiar reacciones en fase gaseosa. La principal limitante es que la ecuación está restringida a sustancias que puedan estudiarse de manera conveniente en fase gaseosa o en disolventes no coordinantes; por lo tanto, en esencia se limita a moléculas neutras.

4.12 Disolventes como ácidos y bases

La mayor parte de los disolventes son aceptores o donadores de pares de electrones y, por ende, son tanto ácidos como bases de Lewis. Las consecuencias químicas de la acidez y la basicidad de los disolventes son considerables, ya que contribuyen a explicar las diferencias entre las reacciones en medios acuosos y no acuosos (véase el cuadro 4.2). De esto se infiere que una reacción

Cuadro 4.2 Disolventes no acuosos

Un buen ejemplo de disolvente no acuoso útil en síntesis es el tetrahidrofurano, THF (**B1**), un éter no polar cíclico que ebulle a 66° C. Este disolvente, que puede clasificarse como una base débilmente dura, puede secarse y desoxigenarse con facilidad mediante destilación de tiras de sodio en una atmósfera de nitrógeno. Después de su uso en un proceso de síntesis (que incluye la preparación de compuestos sensibles al aire), se puede remover fácilmente de la mezcla de reacción si se calienta a presión reducida. Por estas razones, es uno de los disolventes más utilizados para la síntesis de compuestos organometálicos. En ocasiones la basicidad de Lewis del átomo de O es importante, ya que puede coordinarse con cationes y átomos metálicos. Por ejemplo, la preparación de carbonilos metálicos sustituidos, $[M(CO)_5L]$ (L = fosfina, amina, etc.) puede llevarse a cabo por medio de una fotólisis de $[M(CO)_6]$ en THF para dar $[M(CO)_5(thf)]$ y monóxido de carbono; entonces se permite que este intermediario reaccione con el ligante L entrante. Otros disolventes apróticos polares útiles para sustancias inorgánicas incluyen al acetonitrilo (cianuro de metilo), CH_3CN, y al dimetilsulfóxido, $(CH_3)_2SO$ (DMSO).



B4.1 Tetrahidrofurano

El amoniaco es una base dura y fuerte; esta propiedad es muy importante por su capacidad para coordinar a los ácidos del bloque *d* y a los protones. No debe olvidarse que si bien suele considerarse que el amoniaco es una base, sus protones pueden actuar como centros de acidez de Lewis debido a su capacidad para participar en el enlace de hidrógeno. El amoniaco líquido (bp −33° C) se puede manipular fácilmente como disolvente utilizando un recipiente Dewar. A pesar de su permisividad relativa un tanto más baja ($\varepsilon_r = 22$) que la del agua, muchas sales de cationes de metales alcalinos con aniones grandes son razonablemente solubles en amoniaco líquido. Los compuestos orgánicos a menudo son más solubles en amoniaco líquido que en agua.

Una de las reacciones más destacables del amoniaco líquido es la disolución de los metales alcalinos. Estas soluciones son fuertemente reductoras y los espectros de resonancia paramagnética electrónica muestran que contienen electrones desapareados. El color azul típico de las soluciones es producido por una banda de absorción óptica muy amplia en el IR cercano con un máximo cercano a los 1500 nm. El metal se ioniza en la solución de amoniaco para dar *electrones solvatados*:

$$Na(s) + NH_3(l) \rightarrow Na^+(am) + e^-(am)$$

donde *am* denota que la especie está disuelta en amoniaco. Las soluciones azules sobreviven por largos periodos a baja temperatura, pero se descomponen con lentitud para dar hidrógeno y sodamida, $NaNH_2$. En la sección 10.9 se examina el aprovechamiento de las soluciones azules en la preparación de compuestos llamados *electruros*.

El fluoruro de hidrógeno líquido (bp 19.5° C) es un disolvente ácido con una considerable fuerza ácida de Brønsted y una permisividad relativa comparable con la del agua. Es un buen disolvente para las sustancias iónicas; sin embargo, como es altamente reactivo y al mismo tiempo tóxico, presenta problemas de manejo, incluida su capacidad para atacar al vidrio. En la práctica, el fluoruro de hidrógeno suele estar contenido en recipientes de politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno.

Aunque la base conjugada del HF formalmente es el F^-, la capacidad del HF para establecer un enlace de hidrógeno poderoso con este anión se traduce en que a quien se le considera más bien como su base conjugada es al ion bifluoruro, FHF^-. Muchos fluoruros son solubles en fluoruro de hidrógeno como resultado de la formación de este ion; por ejemplo

$$LiF(s) + HF(l) \rightarrow Li^+(hf) + [FHF]^-(hf)$$

donde *hf* indica que las especies se encuentran en solución en fluoruro de hidrógeno. Como el HF es apreciablemente ácido, la protonación del soluto suele acompañar a la formación del ion bifluoruro:

$$CH_3OH(l) + 2\ HF(l) \rightarrow [CH_3OH_2)^+(hf) + [FHF]^-(hf)$$
$$CH_3COOH(l) + 2\ HF(l) \rightarrow [CH_3C(OH)_2]^+(hf) + [FHF]^-(hf)$$

La segunda reacción es notable porque el ácido acético, un ácido en agua, actúa aquí como una base.

Uno de los disolventes no acuosos más utilizados y baratos es el CO_2 supercrítico. Un *fluido supercrítico* es una sustancia que se encuentra por arriba de su punto crítico, que es la temperatura y presión más altas a las cuales su vapor y líquido pueden existir en equilibrio. El punto crítico para el CO_2 es 31.1° C y 7.382 MPa. Las densidades de los fluidos supercríticos se alteran de manera espectacular con pequeños cambios en la temperatura o la presión, y sus viscosidades son menores que las de los disolventes típicos. Estas propiedades y el hecho de que el CO_2 es amigable con el medio ambiente (ya que no hay ganancia neta en la cantidad de CO_2) hacen del CO_2 supercrítico un disolvente muy

atractivo para la industria. Actualmente se usa en el procesamiento de alimentos para la extracción de compuestos orgánicos a partir de productos de origen natural; por ejemplo, se utiliza en el descafeinado de té y café y en la extracción de sabores y fragancias de semillas, raíces, hojas y flores. En la industria farmacéutica, el CO_2 supercrítico puede emplearse para extraer taxol, un promisorio fármaco contra el cáncer, de la corteza de *Taxus brevifolia*, el árbol del tejo del Pacífico. Se emplea también como disolvente para limpiar maquinaria de precisión, ya que la solubilidad de grasas y aceites es alta en CO_2 supercrítico y no deja residuos. Se han desarrollado tintes solubles en CO_2 supercrítico para la industria textil en tal magnitud que hay casi un 100% de captación de parte de estas fábricas, eliminando con ello la producción de aguas residuales cargadas con tintes.

Lecturas adicionales

J. Chipperfield, *Non-aqueous solvents*. Oxford University Press (1999). Una introducción comprensible .

N. Corcoran, *Chemistry in non-aquous solvents*. Kluwer Academic Publishers (2003). Un tratamiento amplio.

de desplazamiento ocurre a menudo cuando un soluto se disuelve en un disolvente y que las reacciones subsecuentes de la solución también suelen ser desplazamientos o metátesis. Por ejemplo, cuando el pentafluoruro de antimonio se disuelve en trifluoruro de bromo tiene lugar la siguiente reacción de desplazamiento:

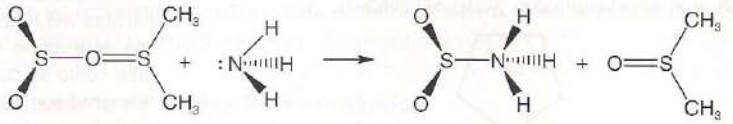
$$SbF_5 + BrF_3(l) \rightarrow BrF_2^+ + SbF_6^-$$

En la reacción, el ácido de Lewis fuerte SbF_5 abstrae F^- del BrF_3. Un ejemplo más conocido del disolvente como partícipe de una reacción se da en la teoría de Brønsted, en la cual el ácido (H^+) siempre se considera complejado con el disolvente, como en el H_3O^+ si el disolvente es agua, y las reacciones se tratan como la transferencia del ácido, el protón, de una molécula de disolvente básico a otra base. Sólo los hidrocarburos saturados entre los disolventes comunes carecen del carácter de ácido o base de Lewis.

(a) Disolventes básicos

Puntos clave: Los disolventes básicos son comunes; pueden formar complejos con el soluto y participar en reacciones de desplazamiento.

Los disolventes con carácter básico de Lewis son comunes. La mayoría de los disolventes polares bien conocidos, incluidos el agua, los alcoholes, éteres, aminas, dimetilsulfóxido (DMSO $(CH_3)_2SO$), dimetilformamida (DMF $(CH_3)_2NCHO$) y acetonitrilo (CH_3CN), son bases de Lewis duras. El dimetilsulfóxido es un ejemplo interesante de un disolvente que es duro por su átomo donador de O y blando por su átomo donador de S. Por lo general, las reacciones de ácidos y bases en estos disolventes son de desplazamiento:



Ejemplo 4.10 Explicación de las propiedades en términos de la basicidad de Lewis de disolvente

El perclorato de plata, $AgClO_4$, es significativamente más soluble en benceno que en alcanos. Explique esta observación en términos de las propiedades ácido-base de Lewis.

Respuesta Los electrones π del benceno, una base blanda, están disponibles para formar complejos con los orbitales vacíos del catión Ag^+, un ácido blando; a su vez, la especie $[Ag{-}C_6H_6]^+$ es el complejo del ácido Ag^+ con electrones π de la base débil benceno.

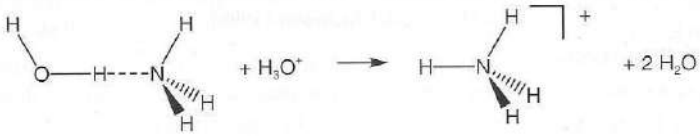
Autoevaluación 4.10 El trifluoruro de boro, BF_3, un ácido duro, se utiliza con frecuencia en el laboratorio disuelto en éter dietílico $(C_2H_5)_2O$:, una base dura. Dibuje la estructura del complejo que resulta de la disolución de $BF_3(g)$ en $(C_2H_5)_2O(l)$.

(b) Disolventes ácidos y neutros

Puntos clave: La formación de enlaces de hidrógeno es un ejemplo de la formación de complejos de Lewis; otros disolventes pueden también mostrar un carácter de ácido de Lewis.

El enlace de hidrógeno puede considerarse un ejemplo de formación de complejos. La *reacción* es entre A—H (el ácido de Lewis) y :B (la base de Lewis) y da lugar al complejo representado

convencionalmente como A—H · · · B. Por tal razón, muchos solutos que forman enlaces de hidrógeno con un disolvente pueden considerarse como disueltos debido a la formación de un complejo. Una consecuencia de esta visión es que una molécula de disolvente ácido es desplazada cuando la transferencia de protones tiene lugar.



A—B A′B′ A′—B AB′

El dióxido de azufre líquido es un buen disolvente ácido blando para disolver la base blanda benceno. Los hidrocarburos insaturados pueden actuar como ácidos o bases si hacen uso de sus orbitales π o π^* como orbitales frontera. Los alcanos con sustituyentes electronegativos, como los halogenuros de alquilo (por ejemplo, $CHCl_3$), son significativamente ácidos en el átomo de hidrógeno.

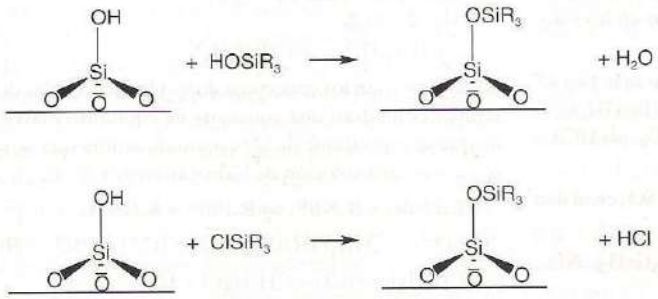
4.13 Reacciones ácido-base heterogéneas

Punto clave: Las superficies de muchos materiales y minerales catalíticos poseen sitios ácidos de Brønsted y de Lewis.

Algunas de las reacciones más importantes que involucran la acidez de Lewis y de Brønsted de compuestos inorgánicos tienen lugar en superficies sólidas. Por ejemplo, los **ácidos superficiales**, que son sólidos con un área superficial grande y sitios ácidos de Lewis, se emplean como catalizadores en la industria petroquímica para la interconversión de hidrocarburos. Las superficies de muchos materiales que son importantes en la química de suelos y aguas naturales también tienen sitios ácidos de Lewis y de Brønsted .

Las superficies de sílice no producen con facilidad sitios ácidos de Lewis debido a que los grupos –OH permanecen tenazmente unidos a la superficie de los derivados de SiO_2; como resultado de ello, la acidez de Brønsted es la dominante. La acidez de Brønsted de las superficies de sílice es sólo moderada (y comparable con la del ácido acético); sin embargo, como ya se ha destacado, los aluminosilicatos exhiben una fuerte acidez de Brønsted. Cuando los grupos OH superficiales son eliminados mediante tratamiento con calor, la superficie de aluminosilicato posee sitios ácidos de Lewis fuertes.

Las reacciones superficiales que se llevan a cabo haciendo uso de los sitios ácidos de Brønsted sobre gel de sílice se emplean para preparar recubrimientos delgados con una amplia variedad de grupos orgánicos mediante reacciones de modificación superficial como



De esta manera, las superficies de gel de sílice pueden modificarse para tener afinidades con clases específicas de moléculas. Este procedimiento amplía en gran medida la gama de fases estacionarias que pueden utilizarse en cromatografía. Los grupos –OH superficiales en el vidrio pueden modificarse de manera similar, y la cristalería tratada de este modo se emplea a veces en el laboratorio cuando se estudian compuestos sensibles a los protones.

LECTURAS ADICIONALES

W. Stumm y J.J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley, Nueva York (1995). El texto clásico en la química de aguas naturales.

N. Corcoran, *Chemistry in non-aqueous solvents*. Kluwer Academic Publishers (2003). Un tratamiento amplio.

J. Chipperfield, *Non-aqueous solvents*. Oxford University Press (1999). Una accesible introducción al tema.

J. Burgess, *Ions in solution*. Ellis Horwood, Chichester (1988). Una explicación clara acerca de la solvatación, en la cual se incluyen la acidez y la polimerización.

J. Burgess, *Ions in solution: basic principles of chemical interactions*. Ellis Horwood, Chichester (1999).

EJERCICIOS

4.1 Realice un bosquejo de los bloques *s* y *p* de la tabla periódica e indique en él los elementos que forman (a) óxidos fuertemente ácidos y (b) óxidos fuertemente básicos; (c) muestre las regiones para las cuales es común el anfoterismo.

4.2 Identifique las bases conjugadas correspondientes a los ácidos siguientes: $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$, HSO_4^-, CH_3OH, $H_2PO_4^-$, $Si(OH)_4$, HS^-.

4.3 Identifique los ácidos conjugados de las bases C_5H_5N (piridina), HPO_4^{2-}, O^{2-}, CH_3COOH, $[Co(CO)_4]^-$, CN^-.

4.4 El K_a del ácido etanoico, CH_3COOH, en agua es 1.8×10^{-5}. Calcule la K_b de la base conjugada, $CH_3CO_2^-$.

4.5 Dibuje las estructuras del ácido clórico y cloroso y haga una predicción de sus valores de pK_a haciendo uso de las reglas de Pauling.

4.6 Apoyado en la figura 4.2 (tomando en cuenta el efecto nivelador de disolventes), identifique qué bases de las listas siguientes son (a) demasiado fuertes para estudiarse de manera experimental; (b) muy débiles para estudiarse de manera experimental; o (c) de fuerza básica directamente medible. (i) CO_3^{2-}, O^{2-}, ClO_4^-, y NO_3^-, en agua; (ii) HSO_4^-, NO_3^-, ClO_4^- en H_2SO_4.

4.7 Los valores de pK_a en solución acuosa para HOCN, H_2NCN y CH_3CN son aproximadamente de 4, 10.5 y 20 (estimado), respectivamente. Explique la tendencia en estos derivados de —CN de ácidos binarios y compárelos con H_2O, NH_3 y CH_4. ¿Es el —CN un grupo electrodonador o electroatractor?

4.8 El valor de pK_a de $HAsO_4^{2-}$ es 11.6. ¿Es congruente este valor con las reglas de Pauling?

4.9 Use las reglas de Pauling para colocar los ácidos que siguen en orden de fuerza ácida creciente: HNO_2, H_2SO_4, $HBrO_3$, y $HClO_4$ en un disolvente no nivelador.

4.10 Dibuje las estructuras e indique las cargas de los tetraoxoaniones de X = Si, P, S y Cl. Resuma y explique las tendencias en los valores de pK_a de sus ácidos conjugados.

4.11 ¿Qué miembro de los siguientes pares es el ácido más fuerte? Dé las razones de su elección. (a) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ o $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, (b) $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ o $[Ga(OH_2)_6]^{3+}$, (c) $Si(OH)_4$, o $Ge(OH)_4$, (d) $HClO_3$ o $HClO_4$, (e) H_2CrO_4 o $HMnO_4$, (f) H_3PO_4 o H_2SO_4.

4.12 Arregle los óxidos Al_2O_3, B_2O_3, BaO, CO_2, Cl_2O_7, SO_3 en orden del más ácido al más básico pasando por el anfotérico.

4.13 Arregle los ácidos HSO_4^-, H_3O^+, H_4SiO_4, CH_3GeH_3, NH_3, HSO_3F en orden de fuerza ácida creciente.

4.14 Los iones Na^+ y Ag^+ tienen radios similares. ¿Qué ion acuo es el ácido más fuerte?, ¿por qué?

4.15 ¿Cuáles de los elementos siguientes: Al, As, Cu, Mo, Si, B, Ti forman óxidos polianiónicos y cuáles óxidos policatiónicos?

4.16 Cuando un par de cationes acuo forma un puente M—O—M con eliminación de agua, ¿cuál es la regla general para el cambio en la carga por átomo de M en el ion?

4.17 Escriba una ecuación balanceada para la formación de $P_2O_7^{4-}$ a partir de PO_4^{3-}. Escriba una ecuación balanceada para la dimerización de $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ para dar $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+}$.

4.18 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción principal que ocurre cuando (a) H_3PO_4 y Na_2HPO_4 y (b) CO_2 y $CaCO_3$ se mezclan en un medio acuoso.

4.19 Esboce el bloque *p* de la tabla periódica. Identifique la mayor cantidad posible de elementos que actúen como ácidos de Lewis en uno de sus estados de oxidación más bajos y plantee la fórmula de un ácido de Lewis representativo para cada elemento.

4.20 Para cada uno de los procesos siguientes, identifique los ácidos y bases involucrados y caracterice el proceso como de formación de complejos o de desplazamiento ácido-base. Identifique la especie que exhiba la acidez de Brønsted así como la de Lewis.

(a) $SO_3 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H^+$

(b) $CH_3[B_{12}] + Hg^{2+} \rightarrow [B_{12}]^+ + CH_3Hg^+$; $[B_{12}]$ designa la Co-porfirina, la vitamina B_{12}.

(c) $KCl + SnCl_2 \rightarrow K^+ + [SnCl_3]^-$

(d) $AsF_3(g) + SbF_5(l) \rightarrow [AsF_2]^+[SbF_6]^-(s)$

(e) El etanol se disuelve en piridina para producir una solución no conductora.

4.21 Seleccione el compuesto en cada línea con la característica mencionada y establezca la razón de su elección.

(a) El ácido de Lewis más fuerte:
BF_3 BCl_3 BBr_3
$BeCl_2$ BCl_3
$B(n\text{-}Bu)_3$ $B(t\text{-}Bu)_3$

(b) Más básico hacia $B(CH_3)_3$
Me_3N Et_3N
$2\text{-}CH_3C_5H_4N$ $4\text{-}CH_3C_5H_4N$

4.22 Si se usan los conceptos duro-blando, ¿cuáles de las reacciones siguientes tendrán una constante de equilibrio mayor a 1? A menos de que se especifique de otra manera, asuma que se está en fase gaseosa o en una solución de hidrocarburos a 25° C.

(a) $R_3PBBr_3 + R_3NBF_3 \rightleftharpoons R_3PBF_3 + R_3NBBr_3$

(b) $SO_2 + (C_6H_5)_3PHOC(CH_3)_3 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3PSO_2 + HOC(CH_3)_3$

(c) $CH_3HgI + HCl \rightleftharpoons CH_3HgCl + HI$

(d) $[AgCl_2]^-(ac) + 2CN^-(ac) \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-(ac) + 2Cl^-(ac)$

4.23 La molécula de $(CH_3)_2N—PF_2$ tiene dos átomos básicos, P y N. Uno se enlaza al B en un complejo con BH_3 y el otro al B en un complejo con BF_3. Decida cuál es cuál y explique sus razones.

4.24 Las entalpías de reacción del trimetilborano con NH_3CH_2, NH_2^-, $(CH_3)_2NH$, y $(CH_3)_3N$ son −58, −74, −81 y −74 kJ mol^{-1}, respectivamente. ¿Por qué la trimetilamina se sale del orden?

4.25 Con la ayuda de la tabla de valores de E y C (tabla 4.4), analice la basicidad relativa en (a) acetona y dimetilsulfóxido, (b) sulfuro de dimetilo y dimetilsulfóxido. Comente acerca de una posible ambigüedad para el dimetilsulfóxido.

4.26 Dé la ecuación para la disolución del SiO_2 del vidrio por medio del HF e interprete la reacción en términos de los conceptos ácido-base de Lewis y de Brønsted.

4.27 El sulfuro de aluminio, Al_2S_3, despide un mal olor característico del sulfuro de hidrógeno cuando se humedece. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción y examínela en términos de los conceptos ácido y base.

4.28 Describa las propiedades de un disolvente que (a) favorezca el desplazamiento de Cl^- mediante I^- de un centro ácido, (b) favorezca la basicidad de R_3As sobre R_3N, (c) favorezca la acidez de Ag^+ sobre Al^{3+}, y (d) promovería la reacción $2\ FeCl_3 + ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2[FeCl_4]^-$. En cada caso, sugiera un disolvente específico que pudiera ser adecuado.

4.29 ¿Por qué tienen qué utilizarse disolventes poderosamente ácidos (v.gr., SbF_5/HSO_3F) para preparar cationes como I_2^+ y Se_8^+, mientras que para estabilizar especies aniónicas como S_4^{2-} y Pb_9^{4-} se deben emplear disolventes básicos poderosos?

4.30 En la sección 4.8b se describió la acilación de benceno catalizada por el ácido de Lewis $AlCl_3$. Proponga un mecanismo para una reacción similar catalizada por una superficie de alúmina.

4.31 Use los conceptos ácido-base para comentar el hecho de que el único mineral importante de mercurio sea el cinabrio, HgS, mientras que el zinc se presenta en la naturaleza en forma de sulfuros, silicatos, carbonatos y óxidos.

4.32 Escriba ecuaciones ácido-base balanceadas de Brønsted para la disolución de los siguientes compuestos en fluoruro de hidrógeno líquido: (a) CH_3CH_2OH, (b) NH_3, (c) C_6H_5COOH.

4.33 ¿Es la disolución de silicatos en HF una reacción ácido-base de Lewis, una reacción ácido-base de Brønsted o ambas?

4.34 Los elementos del bloque f se encuentran como litófilos M(III) en silicatos minerales. ¿Qué indica esto acerca de su dureza?

PROBLEMAS

4.1 En química analítica, una estratagema común para mejorar la detección del punto estequiométrico en titulaciones de bases débiles con ácidos fuertes es usar ácido acético como disolvente. Explique la base de este método.

4.2 En fase gaseosa, la fuerza básica de las aminas aumenta con regularidad a lo largo de la serie $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$. Considere el papel de los efectos estéricos y de la capacidad donadora de electrones del CH_3 en la determinación de este orden. En solución acuosa, el orden es inverso. ¿Qué efecto de solvatación es probable que sea el responsable?

4.3 El hidroxoácido $Si(OH)_4$ es más débil que el H_2CO_3. Escriba ecuaciones balanceadas para mostrar cómo puede generarse una reducción en la presión del CO_2 sobre una solución acuosa al disolver un sólido de fórmula M_2SiO_4. Explique por qué los silicatos en los sedimentos oceánicos podrían limitar el aumento de CO_2 en la atmósfera.

4.4 La precipitación de $Fe(OH)_3$ discutida en el capítulo se usa para tratar aguas de desecho, debido a que el óxido hidratado gelatinoso es muy eficaz en la coprecipitación de algunos contaminantes y la retención por captura de otros. La constante de solubilidad del $Fe(OH)_3$ es $K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \approx 1 \times 10^{-38}$. Como la constante de autoprotólisis del agua vincula $[H_3O^+]$ con $[OH^-]$ mediante $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$, podemos reescribir la constante de solubilidad por sustitución como $[Fe^{3+}]/[H^-]^3 = 10^3$. (a) Balancee la ecuación química para la precipitación de $Fe(OH)_3$ cuando se le agrega nitrato de hierro(III) al agua. (b) Si 6.6 kg de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ se agregan a 100 dm^3 de agua, ¿cuál es el pH final de la solución y la concentración molar de Fe^{3+}, ignorando otras formas de Fe(III) disuelto? Plantee fórmulas para dos especies de Fe(III) que se ignoraron en este cálculo.

4.5 La frecuencia de la vibración simétrica de estiramiento M—O de los iones acuo octaédricos $[M(OH_2)_6]^{2+}$ aumenta a lo largo de la serie, $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+}$. ¿Cómo se relaciona esta tendencia con la acidez?

4.6 Cuando se disuelve $AlCl_3$ en el disolvente polar básico CH_3CN se produce una solución conductora de la electricidad. Dé fórmulas para la especie conductora más probable y describa su formación usando los conceptos ácido-base de Lewis.

4.7 El anión complejo $[FeCl_4]^-$ es amarillo, mientras que $[Fe_2Cl_6]$ es rojizo. La disolución de 0.1 mol $FeCl_3(s)$ en 1 dm^3 ya sea de $POCl_3$ o de $PO(OR)_3$ produce una solución rojiza que se torna amarilla al diluirla. La titulación de soluciones rojas en $POCl_3$ con soluciones de Et_4NCl lleva a un vire instantáneo (de rojo a amarillo) a una relación de 1:1 en mol de $FeCl_3/Et_4NCl$. Los espectros vibracionales sugieren que los disolventes oxocloruros forman aductos con ácidos de Lewis típicos por coordinación del oxígeno. Compare los siguientes dos conjuntos de reacciones como posibles explicaciones de las observaciones.

(a) $Fe_2Cl_6 + 2\ POCl_3 \rightleftharpoons 2\ [FeCl_4]^- + 2\ [POCl_2]^+$

$POCl_2^+ + Et_4NCl \rightleftharpoons Et_4N^+ + POCl_3$

(b) $Fe_2Cl_6 + 4\ POCl_3 \rightleftharpoons [FeCl_2(OPCl_3)_4]^+ + [FeCl_4]^-$

Ambos equilibrios se desplazan hacia productos por dilución.

4.8 En el esquema tradicional para la separación de iones metálicos de una solución, que es la base del análisis cualitativo, los iones de Au, As, Sb y Sn se precipitan como sulfuros pero se redisuelven con la adición de un exceso de polisulfuro de amonio. En contraste, los iones de Cu, Pb, Hg, Bi y Cd se precipitan como sulfuros pero no se redisuelven. En el lenguaje de este capítulo, el primer grupo es anfotérico para reacciones que incluyen SH^- en lugar de OH^-. El segundo grupo es menos ácido. Localice en la tabla periódica la frontera anfotérica para los sulfuros incluidos en esta información. Compare esta frontera con la frontera anfotérica para los óxidos acuosos de la figura 4.4. ¿Concuerda este análisis con la descripción de S^{2-} como una base más blanda que O^{2-}?

4.9 Los compuestos SO_2 y $SOCl_2$ pueden experimentar un intercambio de azufre marcado radiactivamente. El intercambio es catalizado por Cl^- y $SbCl_5$. Sugiera mecanismos para estas dos reacciones de intercambio, en las que el primer paso sea la formación de un complejo apropiado.

4.10 En la reacción de bromuro de t-butil con $Ba(NCS)_2$, el producto es el enlazado al S t-Bu-SCN en un 91%; sin embargo, si el $Ba(NCS)_2$ se impregna del sólido CaF_2, el rendimiento es mayor y el producto será en un 99% t-Bu-NCS. Discuta el efecto de la sal soporte del metal alcalinotérreo sobre la dureza del nucleófilo bidentado

SCN^-. (Véase T. Kimura, M. Fujita y T. Ando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1213.)

4.11 La piridina forma un complejo ácido-base de Lewis más fuerte con el SO_3 que con el SO_2; sin embargo, también constituye un complejo más débil con SF_6 que con SF_4. Explique la diferencia.

4.12 Realice una predicción de si las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones deben ser mayores o menores que 1:

(a) $CdI_2(s) + CaF_2(s) \rightleftharpoons CdF_2(s) + CaI_2(s)$

(b) $[CuI_4]^{2-}(ac) + [CuCl_4]^{3-}(ac) \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}(ac) + [CuI_4]^{3-}(ac)$

(c) $NH_2^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + OH^-(ac)$

4.13 Para las partes (a), (b) y (c), establezca cuál de las dos soluciones tiene un pH más bajo:

(a) 0.1 M $Fe(ClO_4)_2(ac)$ o 0.1 M $Fe(ClO_4)_3(ac)$

(b) 0.1 M $Ca(NO_3)_2(ac)$ o 0.1 M $Mg(NO_3)_2(ac)$

(c) 0.1 M $Hg(NO_3)_2(ac)$ o 0.1 M $Zn(NO_3)_2(ac)$

4.14 En un artículo de Gillespie y Liang titulado "Superacid solutions in hydrogen fluoride" ("Soluciones superácidas en fluoruro de hidrógeno") (*J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6053) se analiza la acidez de varias soluciones de compuestos inorgánicos en HF. (a) Dé el orden de fuerza ácida de los pentafluoruros determinados dentro de la investigación, (b) plantee las ecuaciones para las reacciones de SbF_5 y AsF_5 con HF, y (c) el SbF_5 forma un dímero, $Sb_2F_{11}^-$, en HF. Formule la ecuación para el equilibrio entre las especies monoméricas y las diméricas.

4.15 En su artículo "The strenghs of the hydrohalic acids" ("Las fuerzas de los ácidos halogenhídricos") (*J. Chem. Educ.*, 2001, **78**, 116), R. Schmid y A. Miah analizan la validez de los valores de pK_{as} descritos en la literatura para HF, HCl, HBr y HI. (a) ¿Sobre qué base han sido estimados estos valores?, (b) ¿a qué suele atribuirse la baja fuerza ácida del HF en relación con la del HCl?, y (c) ¿qué razón dan los autores para la elevada fuerza ácida de HCl?

Oxidación y reducción

5

Muchos elementos forman compuestos en los cuales se presentan en uno o más estados de oxidación diferentes; como resultado de ello, pueden participar en reacciones redox, en las cuales se transfieren electrones de una especie a otra. En este capítulo analizaremos esas reacciones considerando sobre todo sus aspectos termodinámicos y, mediante ellos, profundizaremos para comprender la química inorgánica de los elementos con respecto a su oxidación y reducción; además, examinaremos los procedimientos para analizar las reacciones redox en solución y veremos que los potenciales de electrodo de especies electroquímicamente activas proporcionan información termodinámica útil. En particular, haremos uso de técnicas esquemáticas para resumir tendencias en la estabilidad de diversos estados de oxidación, incluida la influencia del pH; además, presentaremos las aplicaciones de esos datos en química ambiental, el análisis químico y síntesis inorgánica. Concluimos el análisis con un examen termodinámico de las condiciones necesarias para realizar ciertos procesos industriales de oxidación y reducción importantes. En este análisis se considera de qué manera son extraídos los elementos, en especial metales, incluidos aquellos procesos que se llevan a cabo a altas temperaturas y por métodos electroquímicos.

Se considera que una clase muy grande de reacciones de compuestos inorgánicos tiene lugar por transferencia de electrones de una especie a otra; en realidad, muchos de los aspectos fascinantes de la química inorgánica, incluida una gran cantidad de aplicaciones compuestos inorgánicos, se derivan de cambios en el estado de oxidación. La ganancia de electrones se denomina **reducción** y la pérdida **oxidación**; el proceso en conjunto se denomina **reacción redox**. La especie que proporciona los electrones es el **agente reductor** (o simplemente *reductor*) y la especie que los remueve es el **agente oxidante** (u *oxidante*). La transferencia de electrones se acompaña a menudo de la transferencia de átomos, y a veces resulta difícil rastrear de dónde vienen y a dónde se dirigen los electrones. Por consiguiente, lo más seguro y sencillo es analizar las reacciones redox de acuerdo con un conjunto de reglas formales expresadas en términos de números de oxidación (sección 2.1) y no pensar en términos de transferencias electrónicas reales. De esta manera, la oxidación corresponde al aumento en el número de oxidación de un elemento y la reducción corresponde al descenso en el número de oxidación. Una reacción redox es una reacción química en la cual hay cambios en el número de oxidación de al menos uno de los elementos involucrados.

Las oxidaciones y reducciones más simples involucran la formación de cationes y aniones a partir de sus elementos. Como ejemplos podemos citar la oxidación de litio a iones Li^+ cuando se quema al aire para formar Li_2O, así como la reducción del cloro a Cl^- cuando reacciona con calcio para formar $CaCl_2$. En cuanto a los elementos de los grupos 1 y 2, los únicos números de oxidación encontrados son los del elemento (0) y los de los iones, +1 y +2, respectivamente; sin embargo, muchos de los restantes elementos forman compuestos en más de un estado de oxidación. De esta manera, el plomo suele hallarse en sus compuestos como Pb(II) —por ejemplo en PbO— y como Pb(IV) —por ejemplo en PbO_2—. La capacidad para exhibir múltiples números de oxidación se ve con mayor claridad en los compuestos de los metales *d*, sobre todo en los grupos 6, 7 y 8; por ejemplo, el osmio forma compuestos que muestran números de oxidación entre 0 (osmio metálico) y +8, como en OsO_4. Dado que el estado de oxidación de un elemento se refleja a menudo en las propiedades de sus compuestos, la capacidad para expresar la tendencia de un elemento a formar un compuesto en un estado de oxidación particular es muy útil en términos cuantitativos para la química inorgánica. En este capítulo demostraremos que los potenciales electroquímicos asociados a la transferencia de electrones proporcionan un método

Potenciales de reducción

5.1 Semirreacciones redox
5.2 Potenciales estándar
5.3 Tendencias en los potenciales estándar
5.4 La serie electroquímica
5.5 La ecuación de Nernst

Estabilidad redox

5.6 Reacciones con el agua
5.7 Oxidación por medio del oxígeno atmosférico
5.8 Desproporción y comproporción
5.9 Influencia de la complejación

Presentación esquemática de datos sobre potenciales

5.10 Diagramas de Latimer
5.11 Diagramas de Frost
5.12 Dependencia de la estabilidad en función del pH
5.13 Diagramas de Pourbaix
5.14 Aguas naturales

Extracción química de los elementos

5.15 Reducción química
5.16 Oxidación química
5.17 Extracción electroquímica

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS

sencillo y cuantitativo para medir la tendencia de las reacciones redox a ocurrir. Argumentos similares nos ayudan a racionalizar los procesos requeridos para extraer los elementos de sus formas naturales.

Potenciales de reducción

La fuerza motriz para una reacción de reducción se mide por la diferencia potencial requerida para reducir iones en solución al metal correspondiente. Esta medida cuantitativa de la tendencia de un metal a ser reducido puede ampliarse a reacciones reducción similares que comprenden muchas otras especies en solución. En las secciones siguientes se estudian estos conceptos y se demuestra cómo se puede hacer uso de ellos para comprender muchos procesos redox, incluidas las reacciones que ocurren entre compuestos inorgánicos.

5.1 Semirreacciones redox

Punto clave: Una reacción redox puede expresarse como la diferencia de dos semirreacciones reducción.

Resulta conveniente pensar en una reacción redox como la combinación de dos **semirreacciones** conceptuales en las cuales se muestra de manera explícita la pérdida (oxidación) y ganancia (reducción) de electrones. En una semirreacción de reducción, una sustancia gana electrones; por ejemplo,

$$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$$

En una semirreacción de oxidación, una sustancia pierde electrones, como en

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

No se le atribuye ningún estado a los electrones en la ecuación de una semirreacción —como (ac)—; además, la división en semirreacciones es sólo conceptual y quizá no corresponde a una separación física real de los dos procesos. Las semirreacciones tampoco representan parte alguna del comportamiento físico real en una transferencia de electrones entre los reactivos en una reacción; a su vez, las especies oxidizadas y reducidas en una semirreacción constituyen un **par redox**. Un par se escribe con la especie oxidizada antes de la reducida, como en H^+/H_2 y Zn^{2+}/Zn, y por lo general las fases en las que se encuentran no se muestran.

Como la oxidación es el inverso de una reducción, se puede escribir la segunda de las dos semirreacciones arriba como la reducción

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$$

La reacción global

$$Zn(s) + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

es la *diferencia* de las dos semirreacciones reducción. En otros casos quizá sea necesario multiplicar cada semirreacción por un factor para asegurar que los números de electrones coincidan.

Ejemplo 5.1 Combinación de semirreacciones

Construya una ecuación balanceada para la oxidación de Sn^{2+} usando permanganato (MnO_4^-).

Respuesta Las dos semirreacciones reducción son

$$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

$$Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Sn^{2+}(ac)$$

Para balancear el número de electrones en dos semirreacciones, la primera se multiplica por 2 y la segunda por 5 para obtener 10 e^- en cada caso. Luego, la resta de una semirreacción de la otra da

$$2\,MnO_4^-(ac) + 16\,H^+(ac) + 5\,Sn^{2+} \rightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l) + 5\,Sn^{4+}(ac)$$

Autoevaluación 5.1 Use las semirreacciones reducción a fin de escribir una ecuación balanceada para la oxidación de zinc metálico por iones permanganato.

5.2 Potenciales estándar

Punto clave: Una reacción está favorecida en el sentido $K > 1$, si $E^\ominus > 0$, donde $E^\ominus$ es la diferencia de potenciales estándar correspondientes a las semirreacciones en las cuales puede dividirse la reacción global.

Pueden usarse argumentos termodinámicos para identificar qué reacciones son espontáneas (es decir, que tienen una tendencia natural a ocurrir). El criterio termodinámico de espontaneidad es que, a una temperatura y una presión constantes, la energía de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$, sea negativa.[1] Por lo general, basta con considerar la energía estándar de Gibbs de reacción, $\Delta_r G^\ominus$, que se relaciona con la constante de equilibrio por medio de

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \qquad (5.1)$$

Un valor negativo de $\Delta_r G^\ominus$ corresponde a $K > 1$ y, por lo tanto, a una reacción *favorecida* o espontánea. Como la ecuación química global es la diferencia de dos semirreacciones reducción, la energía estándar de Gibbs será la diferencia de las energías estándar de Gibbs de las dos semirreacciones. La reacción global estará favorecida (en el sentido de $K > 1$) y procederá en la dirección que corresponda, siguiendo a la ecuación 5.1, hacia un valor negativo de $\Delta_r G^\ominus$ global resultante.

Como las semirreacciones reducción tienen lugar siempre por pares en cualquier reacción real, sólo la diferencia en sus energías de Gibbs tiene algún significado. Por consiguiente, se puede elegir una semirreacción para tener $\Delta_r G^\ominus = 0$ y reportar todos los demás valores relativos a ella. Por convención, la semirreacción elegida especialmente es la reducción de los iones hidrógeno:

$$H^+(ac) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad \Delta_r G^\ominus = 0$$

a cualquier temperatura. Con esta elección, la energía estándar de Gibbs para la reducción de iones Zn^{2+} por ejemplo puede ser determinada experimentalmente, encontrándose que

$$Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + 2\,H^+(ac) \qquad \Delta_r G^\ominus = +147\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Entonces, como la semirreacción de reducción del H^+ hace una contribución de cero a la energía de Gibbs de la reacción (de acuerdo con nuestra convención), se infiere que

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s) \qquad \Delta_r G^\ominus = +147\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Las energías estándar de Gibbs de la reacción pueden medirse construyendo una celda galvánica (una celda electroquímica en la que se hace uso de una reacción química para generar una corriente eléctrica) en la cual la reacción que dirige el paso de corriente a través del circuito externo es la reacción de interés (figura 5.1); establecida ésta, se mide entonces la diferencia potencial que se genera entre sus electrodos. En la práctica, se debe asegurar de que la celda actúe reversiblemente en un sentido termodinámico, lo cual significa que la diferencia de potencial debe medirse con corrientes insignificantes fluyendo y, si se desea, llevar a cabo su transformación a energía de Gibbs por medio de $\Delta_r G = -\nu FE$, donde ν es el coeficiente estequiométrico de los electrones transferidos cuando las semirreacciones se combinan[2] y F es la constante de Faraday ($F = 96.48\ \text{kC mol}^{-1}$). Los valores tabulados, normalmente para condiciones estándar,[3] por lo general se mantienen en las unidades en las que se les midió: voltios (V).

El potencial que corresponde al $\Delta_r G^\ominus$ de una semirreacción se escribe como $E^\ominus$, con

$$\Delta_r G^\ominus = -\nu FE^\ominus \qquad (5.2)$$

El potencial $E^\ominus$ se llama **potencial estándar** (o *potencial de reducción estándar*, para destacar que la semirreacción es una reducción). Como $\Delta_r G^\ominus$ para la reducción de H^+ es arbitrariamente cero, el potencial estándar del par H^+/H_2 también será cero para todas las temperaturas:

$$H^+(ac) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad E^\ominus(H^+, H_2) = 0$$

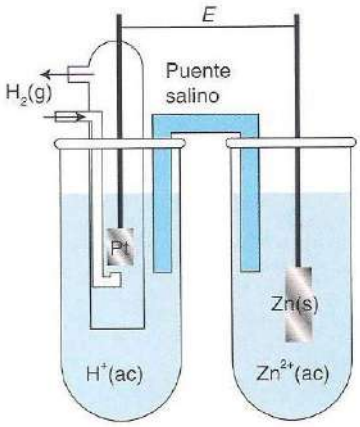


Figura 5.1 Diagrama esquemático de una celda galvánica. El potencial estándar, $E^\ominus$ corresponde con la diferencia potencial cuando la celda no está generando corriente y todas las sustancias se encuentran en sus estados estándar.

[1] *N. del R. T.*: En realidad esto se refiere al cambio de la energía de Gibbs.

[2] Aunque se usa ν (nu) para el coeficiente estequiométrico del electrón, las ecuaciones electroquímicas en química inorgánica también suelen escribirse con n en su lugar; aquí se utiliza ν para hacer énfasis en que es un número adimensional, no una cantidad en moles.

[3] Las condiciones estándar imponen para todas las sustancias una presión de 1 baria y una actividad unitaria. Para reacciones que involucran iones H^+, las condiciones estándar corresponden a pH = 0, aproximadamente 1 M de ácido. Los sólidos y líquidos puros tienen actividad unitaria.

De manera similar, para el par Zn^{2+}/Zn, en donde $\nu = 2$, del valor medido de $\Delta_r G^\ominus$ se infiere que a 25° C:

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s) \qquad E^\ominus(Zn^{2+}, Zn) = -0.76V$$

Como la energía estándar de Gibbs de reacción corresponde con la diferencia de los valores de $\Delta_r G^\ominus$ para las dos semirreacciones, $E^\ominus$ para la reacción global también corresponderá con la diferencia de los dos potenciales estándar de las semirreacciones reducción en las cuales puede dividirse la reacción global. Por lo tanto, de las semirreacciones dadas antes se infiere que la diferencia será

$$2\,H^+(ac) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E^\ominus = +0.76V$$

Advierta que los valores de $E^\ominus$ para los pares (y sus semirreacciones) serán llamados potenciales estándar y que a su diferencia se le denominará **fuerza electromotriz estándar** (fem) de la celda galvánica correspondiente.[4] La consecuencia del signo negativo en la ecuación 5.2 es que una reacción resulta favorecida (en el sentido de $K > 1$) si la fem estándar correspondiente es positiva. Como $E^\ominus > 0$ para la reacción anterior ($E^\ominus = +0.76$ V), el zinc tiene una tendencia termodinámica para reducir iones H^+ en condiciones estándar (solución ácida, pH = 0, y actividad unitaria para Zn^{2+}); es decir, el zinc metálico es soluble en ácidos. Lo mismo es cierto para cualquier metal que exhiba un par con un potencial estándar negativo.

Ejemplo 5.2 Calculo de una fem

Use los siguientes potenciales estándar para calcular la fem estándar de una celda de cobre-zinc.

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s) \qquad E^\ominus(Zn^{2+}, Zn) = -0.76\ V$$

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s) \qquad E^\ominus(Cu^{2+}, Cu) = +0.34\ V$$

Respuesta Para la reacción $Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$

$$E^\ominus = +0.34\ V - (-0.76\ V) = +1.10\ V$$

La celda producirá un potencial de 1.1 V (en condiciones estándar).

Autoevaluación 5.2 ¿Se espera que el cobre metálico se disuelva en ácido clorhídrico diluido?

5.3 Tendencias en los potenciales estándar

Punto clave: La atomización y la ionización de un metal y la entalpía de hidratación de sus iones contribuyen al valor del potencial estándar.

Los factores que contribuyen al potencial estándar $E^\ominus$ para un par específico M^+/M pueden identificarse mediante la consideración de un ciclo termodinámico y los cambios correspondientes en la energía de Gibbs que contribuyen a la reacción global (figura 5.2):

$$M^+(ac) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(ac) + M(s)$$

La entropía de reacción prácticamente independiente de la identidad de M. Ésta corresponde a un valor de $T\Delta S^\ominus$ en la región de −20 a −40 kJ mol^{-1}, que es pequeña en comparación con la entalpía de reacción, la diferencia entre las entalpías estándar de formación de H^+ (ac) y M^+ (ac). Estos cálculos utilizan los valores absolutos de las entalpías de formación de M^+ y H^+ derivados de una combinación de mediciones termodinámicas y estimaciones razonadas. En consecuencia, si bien por convención $\Delta_f H^\ominus(H^+, ac) = 0$, para el análisis de la ilustración utilizaremos su valor real, de aproximadamente + 445 kJ mol^{-1}, el cual se obtiene al considerar la formación de átomos de hidrógeno a partir de $H_2(g)$ (+ 218 kJ mol^{-1}), su ionización a $H^+(g)$ (+ 1 312 kJ mol^{-1}) y la hidratación de $H^+(g)$ (alrededor de −1 085 kJ mol^{-1}).

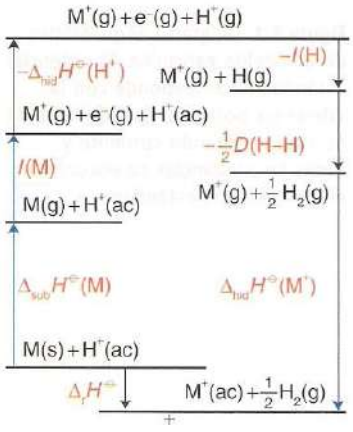


Figura 5.2 Ciclo termodinámico que muestra las propiedades que contribuyen al potencial estándar de un par metálico.

[4] IUPAC desaprueba "fem" porque no hay una fuerza involucrada; el término que recomienda es *potencial de celda de corriente cero*.

Tabla 5.1 Contribuciones termodinámicas a $E^\ominus$ para una selección de metales a 298 K

	Li	Na	Cs	Ag
$\Delta_{sub}H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	+161	+109	+79	+284
I/(kJ mol^{-1})	526	502	382	735
$\Delta_{hid}H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	−520	−406	−264	−468
$\Delta_f H^\ominus$/(M$^+$ ac)/(kJ mol^{-1})	+167	+205	+197	+551
$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	+278	+240	+248	−106
$T\Delta_f S^\ominus$/(kJ mol^{-1})	−16	−22	−34	−29
$\Delta_r G^\ominus$/(kJ mol^{-1})	+294	+262	+282	−77
$E^\ominus$/V	−3.04	−2.71	−2.92	+0.80

$\Delta_{hid}H^\ominus$/ (H$^+$, ac) = +445 kJ mol^{-1}.

El análisis de la fem de la celda con respecto a sus contribuciones termodinámicas nos permite explicar tendencias en los potenciales estándar; por ejemplo, la variación del potencial estándar hacia abajo en el grupo 1 parece contrariar la expectativa basada en electronegatividades en las que el cesio altamente electropositivo ($\chi = 0.79$, $E^\ominus = -2.94$ V) tiene un potencial estándar menos negativo que el litio ($\chi = 2.20$, $E^\ominus = -3.04$ V). El litio tiene mayor entalpía de sublimación y energía de ionización que el cesio, y en aislamiento esta diferencia implicaría un potencial estándar menos negativo ya que estos términos más positivos hacen menos favorable la formación del ion. Sin embargo, el Li^+ tiene una gran entalpía de hidratación negativa, que es el resultado de su pequeño tamaño (su radio iónico es de 90 pm) comparado con el del Cs^+ (181 pm) y consecuentemente una interacción electrostática fuerte con moléculas de agua. Así pues, este término rebasa a aquellos derivados de la formación de $Li^+(g)$ y da lugar a un potencial estándar más negativo. Debe hacerse notar que esta variación es resultado de definir los potenciales estándar en solución acuosa; en un disolvente menos polar, con entalpías de solvatación más bajas, el Cs tendría el potencial estándar más negativo. El potencial estándar relativamente bajo del sodio (−2.71 V) en comparación con el resto del grupo 1 (cerca de −2.9 V) puede explicarse en términos de la combinación de una entalpía de sublimación francamente alta y una entalpía de hidratación moderada (tabla 5.1).

El valor de $E^\ominus$ (Na^+, Na) = − 2.71V puede también compararse con $E^\ominus$ (Ag^+, Ag) = + 0.80 V. Los radios de esos iones (r_{Na+} = 116 pm y r_{Ag+} = 129 pm) son similares, y en consecuencia sus entalpías de hidratación iónica son también similares; no obstante, la entalpía de sublimación de la plata, mucho más alta, y en particular su alta energía de ionización, que se debe al pobre apantallamiento por parte de los electrones 4*d*, da como resultado un potencial estándar positivo. Esta diferencia se refleja en los comportamientos muy distintos de los metales cuando se les trata con un ácido diluido: así, mientras que el sodio reacciona y se disuelve de manera explosiva produciendo hidrógeno, la plata no reacciona. Pueden utilizarse argumentos similares para explicar muchas de las tendencias observadas en los potenciales estándar presentados en la tabla 5.2. Por ejemplo, los potenciales positivos característicos de los metales nobles resultan de sus entalpías de sublimación muy altas.

5.4 La serie electroquímica

Puntos clave: El miembro oxidado de un par será un agente oxidante fuerte si $E^\ominus$ es positivo y grande; mientras que el miembro reducido será un agente reductor fuerte si $E^\ominus$ es negativo y grande.

Un potencial estándar negativo involucra un par en el cual la especie reducida (el Zn en Zn^{2+}/Zn) es un agente reductor de iones H^+ en condiciones estándar en solución acuosa. Es decir, si $E^\ominus$ (Ox, Red) < 0, la sustancia "Red" será un agente reductor lo suficientemente fuerte como para reducir iones H^+ (en el sentido de que K >1 para la reacción). La tabla 5.2 contiene una breve recopilación de valores de $E^\ominus$ a 25° C. La lista está dispuesta en el orden de la **serie electroquímica**.

Par Ox/Red con $E^\ominus$ fuertemente positivo [Ox es un oxidante poderoso]
⋮
Par Ox/Red con $E^\ominus$ fuertemente negativo [Red es un reductor poderoso]

Tabla 5.2 Selección de potenciales estándar a 298 K; en el *Apéndice 3* se presenta una lista más amplia

Par	$E^\ominus$/V
$F_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-(ac)$	+2.87
$Ce^{4+}(ac) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.76
$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$	+1.51
$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(ac)$	+1.36
$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.23
$[IrCl_6]^{2-}(ac) + e^- \rightarrow [IrCl_6]^{3-}(ac)$	+0.87
$Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.77
$[PtCl_4]^{2-}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Pt(s) + 4\,Cl^-(ac)$	+0.60
$I_3^-(ac) + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-(ac)$	+0.54
$[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(ac)$	+0.36
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.22
$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$AgI(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + I^-(ac)$	−0.15
$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$	−0.76
$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \rightarrow Al(s)$	−1.68
$Ca^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Ca(s)$	−2.84
$Li^+(ac) + e^- \rightarrow Li(s)$	−3.04

Una importante característica de la serie electroquímica es que el miembro reducido de un par tiene una tendencia termodinámica para reducir el miembro oxidado de cualquier par que se ubica arriba de él en esta serie. Nótese que la clasificación se refiere sólo al aspecto termodinámico de la reacción —su espontaneidad en condiciones estándar—, no a su rapidez. En consecuencia, es posible que incluso las reacciones que son termodinámicamente favorables a partir de series electroquímicas no avancen, o que sólo lo hagan con gran lentitud si la cinética del proceso es desfavorable. Tales reacciones incluyen las que tienen altas energías de activación.

Ejemplo 5.3 Uso de la serie electroquímica

Entre los pares de la tabla 5.2 el ion permanganato, MnO_4^-, es el reactivo analítico utilizado comúnmente en titulaciones redox de hierro. ¿Cuáles de los iones siguientes: Fe^{2+}, Cl^- y Ce^{3+}, pueden ser oxidadon por el permanganato en solución ácida?

Respuesta El potencial estándar del par MnO_4^-/Mn^{2+} en solución ácida es +1.51 V. Los potenciales estándar para Fe^{2+}, Cl^- y Ce^{3+} son +0.77, +1.36 y +1.76 V, respectivamente; de esto se infiere que los iones permanganato son agentes oxidantes lo suficientemente fuertes en solución ácida (pH = 0) como para oxidar a los primeros dos iones, que tienen potenciales estándar menos positivos. Los iones permanganato no pueden oxidar al Ce^{3+}, que tiene un potencial estándar más positivo. Debe hecerse notar que la presencia de otros iones en la solución puede modificar los potenciales y las conclusiones a las que lleguemos (sección 5.9); esta variación en función de las condiciones es muy importante en el caso de los iones hidrógeno, y en la sección 5.12 se analiza la influencia del pH. La capacidad del permanganato para oxidar Cl^- significa que el HCl no puede utilizarse para acidificar reacciones redox que incluyan permanganato; en su lugar puede utilizarse H_2SO_4.

Autoevaluación 5.3 Otro agente oxidante analítico común es una solución ácida de iones dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, para la cual $E^\ominus(Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}) = +1.38$ V. ¿Es ésta una solución útil para una titulación redox de Fe^{2+} a Fe^{3+}? ¿Podría haber una reacción secundaria si Cl^- está presente?

5.5 La ecuación de Nernst

Punto clave: La fem de una celda a una composición arbitraria de la mezcla de reacción está dada por la ecuación de Nernst.

Para juzgar la tendencia de una reacción a proceder en una dirección en particular bajo una composición arbitraria, necesitamos conocer el signo y el valor de $\Delta_r G$ de esa composición. Para obtener esta información, se hace uso del resultado termodinámico de que

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \tag{5.3a}$$

donde Q es el cociente de la reacción[5]

$$a\ \mathrm{Ox_A} + b\ \mathrm{Red_B} \rightarrow a'\ \mathrm{Red_A} + b'\ \mathrm{Ox_B} \qquad Q = \frac{[\mathrm{Red_A}]^{a'}[\mathrm{Ox_B}]^{b'}}{[\mathrm{Ox_A}]^{a}[\mathrm{Red_B}]^{b}} \tag{5.3b}$$

Nótese que el cociente de la reacción, Q, se utiliza más que el de la constante de equilibrio, K, dado que se está considerando un sistema general que podría no haber alcanzado el equilibrio. La reacción será espontánea en las condiciones establecidas si $\Delta_r G < 0$. Este criterio puede expresarse en términos de la fem de la celda correspondiente al sustituir $E = -\Delta_r G/\nu F$ y $E^\ominus = -\Delta_r G^\ominus/\nu F$ en la ecuación 5.3a, lo que da la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \tag{5.4}$$

Una reacción será espontánea si, en las condiciones prevalecientes, $E > 0$, por lo que $\Delta_r G < 0$. En equilibrio, $E = 0$ y $Q = K$, de modo que la ecuación 5.4 implica la siguiente relación, muy importante, entre el potencial estándar de una reacción y su constante de equilibrio a una temperatura T:

$$\ln K = \frac{\nu F E^\ominus}{RT} \tag{5.5}$$

En la tabla 5.3 se muestra una lista del valor de K que corresponde a las fem en el intervalo de -2 a $+2$ V, con $\nu = 1$ y a 25° C. Como puede apreciarse en esta tabla, si bien los datos electroquímicos se encuentran a menudo dentro del intervalo de -2 a $+2$ V, ese estrecho intervalo corresponde a 68 órdenes de magnitud en el valor de la constante de equilibrio para $\nu = 1$.

Si se considera la fem E como la diferencia de dos potenciales, así como $E^\ominus$ es la diferencia de dos potenciales estándar, entonces el potencial de cada par podrá escribirse igual que en la ecuación 5.4, pero con

$$a\ \mathrm{Ox} + \nu \mathrm{e}^- \rightarrow a'\ \mathrm{Red} \qquad Q = \frac{[\mathrm{Red}]^{a'}}{[\mathrm{Ox}]^{a}}$$

Por convención, los electrones no aparecen en la expresión para Q.

Tabla 5.3 Relación entre K y $E^\ominus$

$E^\ominus$/V	K
+2	10^{34}
+1	10^{17}
0	1
−1	10^{-17}
−2	10^{-34}

Ejemplo 5.4 Uso de la ecuación de Nernst

¿Cuál es la dependencia del potencial del par H^+/H_2 con respecto al pH cuando la presión del hidrógeno es de una baria y la temperatura es de 25° C?

Respuesta La semirreacción de reducción es $2\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ con $\nu = 2$. Cabe esperar que una disminución en la concentración de iones hidrógeno (un aumento en el pH) dará lugar a una reducción en la tendencia de la reacción a formar productos, a provocar un aumento en la energía de Gibbs de reacción, y a ocasionar una reducción en el potencial. La ecuación de Nernst para el par es

$$\begin{aligned} E(\mathrm{H^+}, \mathrm{H_2}) &= E^\ominus(\mathrm{H^+}, \mathrm{H_2}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\mathrm{H_2}}}{[\mathrm{H^+}]^2} \\ &= \frac{RT}{F} \ln[\mathrm{H^+}] = \frac{R\,\mathrm{T}\,\ln 10}{F} \log[\mathrm{H^+}] \\ &= \frac{R\,\mathrm{T}\,\ln 10}{F} \mathrm{pH} \end{aligned} \tag{5.6}$$

Se ha utilizado $\ln(1/x) = -\ln x$ y $\ln x = \ln 10 \times \log x$. Al sustituir valores numéricos se obtiene

$$E(\mathrm{H^+}, \mathrm{H_2}) = -\frac{(8.3145\ \mathrm{j\ K^{-1}mol^{-1}}) \times (298.15\ \mathrm{K}) \times \ln 10}{9.6485 \times 10^4\ \mathrm{C\ mol^{-1}}} \times \mathrm{pH} = -59.16\ \mathrm{mV} \times \mathrm{pH}$$

[5] Para reacciones que involucran especies en fase gaseosa, las concentraciones molares de esta última se reemplazan con las presiones parciales relativas a $p^\ominus = 1$ bar.

donde se emplea 1 J = 1 C V y 10^{-3} V = 1 mV. Es decir, el potencial se vuelve más negativo por 59 mV para cada unidad en pH en la que éste se incrementa. En solución neutra, (pH = 7), $E(H^+, H_2) = -0.41$ V.

Autoevaluación 5.4 ¿Cuál es el potencial para la reducción de MnO_4^- a Mn^{2+} en solución neutra (pH = 7)?

Ejemplo 5.5 Análisis de una celda de combustible

Una *celda de combustible* convierte un combustible químico, como hidrógeno, metano o metanol, directamente en fuerza eléctrica (véase el cuadro 9.1). En el ánodo se oxida un combustible y en el cátodo se reduce el oxidante; el flujo de electrones resultante del ánodo al cátodo se utiliza como una fuente de poder. Calcule la fem de la celda producida por una celda de combustible que quema hidrógeno con oxígeno en condiciones estándar.

Respuesta Las semirreacciones reducción son

(a) $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$ $\quad E^\ominus = +1.23$ V

(b) $2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E^\ominus = 0$

Global ($a - 2b$): $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

Por consiguiente, la fem estándar de la celda es

$E^\ominus = (+1.23\text{ V}) - 0 = +1.23$ V

Autoevaluación 5.5 ¿Qué fem se produciría en una celda de combustible que operase con oxígeno e hidrógeno, ambos gaseosos, a 5 barias?

Estabilidad redox

Cuando se evalúa la estabilidad termodinámica de una especie en solución se deben tener en cuenta todos los posibles reactivos: el disolvente, otros solutos, la especie misma y el oxígeno disuelto. En el análisis que sigue, se centrará la atención en los tipos de reacción que se presentan como consecuencia de la inestabilidad termodinámica de un soluto. También se incluyen breves comentarios sobre factores cinéticos, aun cuando las tendencias que muestran suelen ser menos sistemáticas que las exhibidas por las estabilidades.

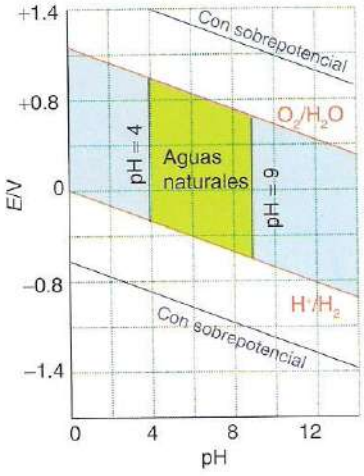


Figura 5.3 Variación de los potenciales de reducción del agua con el pH. Las características adicionales se analizan en la sección 5.6: las líneas azules delimitan las fronteras cuando se toma en cuenta el sobrepotencial y las líneas verticales representan el intervalo normal para aguas naturales. El área azul es la zona de estabilidad para el agua.

5.6 Reacciones con el agua

El agua puede actuar como un agente oxidante cuando se reduce a H_2:

$$H_2O(l) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + OH^-(ac)$$

Para la reducción equivalente de iones hidronio en agua a cualquier pH (y presión parcial de H_2 de una baria) se ha visto ya que la ecuación de Nernst da

$$H^+(ac) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) \qquad E = -0.059\text{ V} \times \text{pH}$$

Ésta es la reacción que los químicos suelen tener en mente cuando se refieren a *la reducción del agua*. El agua también puede actuar como agente reductor, cuando se oxida a O_2:

$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$$

Cuando la presión parcial de O_2 es de una baria, la ecuación de Nernst para esta semirreacción se vuelve

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{[H^+]^4} = 1.23\text{ V} - (0.059\text{ V} \times \text{pH}) \qquad (5.7)$$

La variación de estos dos potenciales con el pH se muestra en la figura 5.3 (los rasgos adicionales mostrados en esta ilustración se discuten en las secciones siguientes).

(a) Oxidación por agua

Punto clave: Para metales con potenciales estándar grandes y negativos, la reacción con ácidos acuosos dará lugar a la producción de hidrógeno, a menos que se forme una capa de óxido pasivante.

La reacción de un metal con agua o ácido acuoso constituye, de hecho, la oxidación del metal por el agua o por los iones hidrógeno, debido a que la reacción global es uno de los siguientes procesos (y sus análogos para iones metálicos de carga más alta):

$$M(s) + H_2O(l) \rightarrow M^+(ac) + \tfrac{1}{2}H_2(g) + OH^-(ac)$$

$$M(s) + H^+(ac) \rightarrow M^+(ac) + \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

Estas reacciones están favorecidas desde el punto de vista termodinámico cuando M es un metal del bloque *s* o un metal desde la serie *3d* del grupo 3 hasta por lo menos el grupo 8 o 9 y más allá (Ti,V, Cr, Mn, Ni). Un ejemplo del grupo 3 es

$$2\,Sc(s) + 6\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Sc^{3+}(ac) + 3\,H_2(g)$$

Cuando el potencial estándar para la reducción de un ion metálico al metal es negativo, el metal debe experimentar oxidación en ácido 1 M con evolución de hidrógeno.

Aunque las reacciones magnesio y aluminio con aire húmedo son espontáneas, ambos metales pueden utilizarse por años en presencia de agua y oxígeno. Ambos sobreviven debido a que son **pasivados**, o protegidos contra la reacción mediante una película impermeable de óxido. Tanto el óxido de magnesio como el de aluminio forman una película protectora sobre la superficie metálica. Una pasivación similar ocurre con el hierro, el cobre y el zinc. Dentro el proceso de *anodizado* de un metal, éste se convierte en el ánodo (el sitio de la oxidación) de una celda electrolítica, y su oxidación parcial produce también una película pasivante lisa y dura en su superficie que previene la ulterior corrosión. El anodizado es efectiva, en especial para proteger al aluminio por medio de la formación de una capa inerte, cohesiva e impenetrable de Al_2O_3.

(b) Reducción por agua

Punto clave: El agua puede actuar como agente reductor, es decir, puede ser oxidada por otras especies.

El potencial fuertemente positivo del par O_2, H^+/H_2 (ecuación 5.7) muestra que el agua acidificada es un agente reductor pobre, excepto para los agentes oxidantes fuertes. Un ejemplo de estos últimos es $Co^{3+}(ac)$, para el cual $E^\ominus(Co^{3+}, Co^{2+}) = +1.92$ V. Éste se reduce por efecto del agua con evolución de O_2, y así el Co^{3+} no sobrevive en solución acuosa:

$$4\,Co^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,Co^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \qquad E^\ominus = +0.69\ V$$

Debido a que se producen iones H^+ en la reacción, el abatimiento de la acidez favorece la oxidación: al reducir la concentración de iones H^+ se promueve la formación de productos.

Sólo unos cuantos agentes oxidantes (Ag^{2+} es otro ejemplo) pueden oxidar con rapidez al agua lo suficiente como para dar rapideces apreciables de evolución de O_2. Los potenciales estándar mayores a +1.23 V se presentan para para varios pares redox que se usan regularmente en solución acuosa, incluidos el Ce^{4+}/Ce^{3+} (+1.76 V), el par del ion dicromato acidificado $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ (+1.38 V), y el par del ion permanganato acidificado MnO_4^-/Mn^{2+} (+1.51 V). El origen de la barrera para esta reacción es cinético, estancándose debido a la necesidad de transferir cuatro electrones y de formar un doble enlace oxígeno-oxígeno.

Dado que las rapideces de las reacciones redox a menudo son controladas por la baja rapidez a la cual se puede formar un enlace oxígeno-oxígeno, sigue siendo un reto para los químicos inorgánicos encontrar buenos catalizadores para la evolución de O_2. Se han hecho algunos avances con el empleo de complejos de Ru. Los catalizadores existentes incluyen a los relativamente poco comprendidos recubrimientos que se usan en los ánodos de celdas para la electrólisis comercial del agua; también incluyen el sistema enzimático encontrado en el aparato de evolución de O_2 del centro fotosintético de la planta. Este sistema se basa en un cofactor especial que contiene cuatro átomos de Mn y un átomo de Ca (sección 26.[10]). Aunque la naturaleza es elegante y eficiente, también es compleja, y el proceso fotosintético está apenas siendo elucidado lentamente por bioquímicos y químicos inorgánicos.

(c) Zona de estabilidad del agua

Punto clave: La zona de estabilidad del agua muestra la región de pH y el potencial de reducción *donde los pares no son oxidados por los iones hidrógeno ni éstos son reducidos por aquéllos.*

Un agente reductor que puede reducir rápidamente el agua a H_2, o un agente oxidante que puede oxidar agua a O_2 con rapidez, no puede sobrevivir en solución acuosa. La **zona** o **región de estabilidad** del agua, mostrada en color azul en la figura 5.3, es el intervalo de valores de potencial y pH para los cuales el agua es termodinámicamente estable tanto para la oxidación como para la reducción.

Los límites superior e inferior de la zona de estabilidad se identifican al encontrar la dependencia de E en función del pH para las semirreacciones relevantes. De esta manera, cualquier especie con un potencial mayor que el dado por la ecuación 5.7 puede oxidar agua con la generación de O_2; en consecuencia, esta expresión define el límite superior de la zona de estabilidad. De manera similar, la reducción de H^+ (ac) a H_2 puede ser originada por cualquier par con un potencial que sea más negativo que el dado en la ecuación 5.6. Por ende, esta expresión fija el límite inferior de la zona de estabilidad.

Los pares que son termodinámicamente inestables en agua se sitúan fuera de los límites definidos por las líneas inclinadas de la figura 5.3. El par consiste en un agente reductor demasiado fuerte (por debajo de la línea de producción de H_2) o en un agente oxidante muy fuerte (por arriba de la línea de producción de O_2). La zona de estabilidad en agua "natural" está representada por la adición de dos líneas verticales a pH = 4 y pH = 9, que marca los límites en el pH que suelen encontrarse en lagos y corrientes. Un diagrama como el mostrado en la ilustración se conoce como **diagrama de Pourbaix** y es de uso común en la química ambiental, como veremos en la sección 5.13.

5.7 Oxidación por medio de oxígeno atmosférico

Punto clave: El oxígeno presente en el aire y disuelto en agua puede oxidar metales e iones un metal en solución.

La posibilidad de reacción entre los solutos y el O_2 disuelto debe tenerse en cuenta cuando una solución está contenida en un vaso de precipitados abierto o se encuentra de alguna manera expuesta al aire. Por ejemplo, considérese una solución que contenga Fe^{2+}. Como $E^\ominus(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = +0.77$ V), el cual se ubica dentro de la zona de estabilidad del agua, se espera que el Fe^{2+} sobreviva en agua; además, también se puede inferir que la oxidación del hierro metálico por parte del H^+ (ac) no debe proceder más allá del Fe(II) debido a que la oxidación adicional a Fe(III) está desfavorecida (por 0.77 V) en condiciones estándar. Sin embargo, la situación cambia de forma notoria en presencia de O_2. De hecho, el Fe(III) es la forma más común de hierro en la corteza terrestre, y la mayor parte del hierro en los sedimentos que se han depositado de ambientes acuosos está presente como Fe(III). La reacción

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

es la diferencia de las dos semirreacciones que siguen:

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +1.23\text{ V} - (0.059\text{ V} \times \text{pH})$$

$$Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac) \qquad E^\ominus = +0.77\text{ V}$$

lo cual implica que

$$\begin{aligned} E^\ominus &= \{1.23\text{ V} - (0.059\text{ V} \times \text{pH})\} - 0.77\text{ V} \\ &= +0.46\text{ V} - (0.059\text{ V} \times \text{pH}) \end{aligned} \qquad (5.8)$$

para la reacción global (donde el símbolo de estado estándar se refiere a todas las especies excepto para el H^+) y, en consecuencia, que $E^\ominus = +0.46$ V a pH = 0. La oxidación de Fe^{2+} por el O_2 es entonces espontánea ($K > 1$) a pH = 0; sin embargo, +0.46 V no es grande y la oxidación atmosférica de Fe(II) en solución acuosa resulta lenta en ausencia de catalizadores. A un pH más alto, las especies de iones presentes en solución acuosa difieren (sección 5.13), pero las soluciones Fe^{3+} pueden utilizarse en el laboratorio con un pH cercano a 7.

Ejemplo 5.6 Valoración de la importancia de la oxidación atmosférica

La oxidación de los tejados de cobre que produce una sustancia verde (por lo general "carbonato básico de cobre") es un ejemplo de oxidación atmosférica en un ambiente húmedo. Estime el potencial de oxidación del cobre por oxígeno en solución acuosa.

Respuesta Las semirreacciones reducción son

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E = +1.23\text{ V} - (0.059\text{ V} \times \text{pH})$$

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s) \qquad E^\ominus = +0.34\text{ V}$$

La diferencia es

$$E^\ominus = \{1.23\ V - (0.059\ V \times pH)\} - 0.34\ V$$
$$= 0.89\ V - (0.059\ V \times pH) \qquad (5.9)$$

Por consiguiente, $E^\ominus = +0.89$ V a pH = 0 y + 0.48 V a pH = 7, de modo que la oxidación atmosférica por la reacción

$$2\ Cu(s) + O_2(g) + 4\ H^+(ac) \rightarrow 2\ Cu^{2+}(ac) + 2\ H_2O(l)$$

es espontánea (en el sentido de $E^\ominus > 0$ y $K > 1$) en ambientes tanto neutros como ácidos. No obstante, a los tejados de cobre les pasa esto último solamente durante unos cuantos minutos: su conocida superficie verde es una capa pasiva de carbonato de cobre (II) hidratado casi impenetrable, de sulfato o, cerca del mar, decloruro. Tales compuestos se forman a partir de la oxidación en presencia de CO_2 atmosférico, SO_2 o agua salada, y el anión también está involucrado en la química redox.

Autoevaluación 5.6 El potencial estándar para la conversión de iones sulfato, $SO_4^{2-}(ac)$ a SO_2 (ac) por medio de la semirreacción $SO_4^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow SO_2\ (ac) + 2\ H_2O(l)$ es +0.16 V. Desde el punto de vista termodinámico, ¿cuál es el destino que le espera a las emisiones SO_2 sobre la niebla o en las nubes?

5.8 Desproporción y comproporción

Puntos clave: Los potenciales estándar pueden utilizarse para definir la estabilidad inherente y la inestabilidad de diversos estados de oxidación en términos de desproporción y comproporción.

Como $E^\ominus(Cu^+, Cu) = +0.52$ V y $E^\ominus(Cu^{2+}, Cu^+) = +0.16$ V y ambos potenciales se hallan dentro de la zona de estabilidad del agua, los iones Cu^+ no oxidan ni reducen a ésta. A pesar de ello, el Cu(I) no es estable en solución acuosa porque puede experimentar desproporción, una reacción redox en la cual el número de oxidación de un elemento se eleva y desciende de manera simultánea. En otras palabras, el elemento que experimenta desproporción sirve como su propio agente oxidante y reductor:

$$2\ Cu^+(ac) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Esta reacción es la diferencia de las siguientes dos semirreacciones:

$$Cu^+(ac) + e^- \rightarrow Cu(s) \qquad E^\ominus = +0.52\ V$$
$$Cu^{2+}(ac) + e^- \rightarrow Cu^+(ac) \qquad E^\ominus = +0.16\ V$$

Como $E^\ominus = 0.52$ V −0.16 V = +0.36 V para la reacción de desproporción, $K = 1.3 \times 10^6$ a 298 K, de modo que la reacción está muy favorecida. El ácido hipocloroso también experimenta desproporción:

$$5\ HClO(ac) \rightarrow 2\ Cl_2(g) + ClO_3^-(ac) + 2\ H_2O(l) + H^+(ac)$$

Esta reacción redox es la diferencia de las dos semirreacciones que siguen:

$$4\ HClO(ac) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow 2\ Cl_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.63\ V$$
$$ClO_3^-(ac) + 5\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow HClO(ac) + 2\ H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.43\ V$$

De modo que $E^\ominus$ global = 1.63 V − 1.43 V = +0.20 V, y $K = 3 \times 10^{13}$ a 298 K.

Ejemplo 5.7 Evaluación de la probabilidad de una desproporción

Demuestre que Mn(VI) es inestable con respecto al Mn(VII) y al Mn(II) en solución acuosa ácida.

Respuesta La reacción global

$$5\ HMnO_4^-(ac) + 3\ H^+(ac) \rightarrow 4\ MnO_4^-(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l)$$

Es la diferencia de las siguientes dos semirreacciones

$$HMnO_4^-(ac) + 7\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.63\ V$$
$$4\ MnO_4^-(ac) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow 4\ HMnO_4^-(ac) \qquad E^\ominus = +0.90\ V$$

La diferencia de los potenciales estándar es + 0.73 V, de modo que la desproporción es esencialmente completa ($K = 10^{50}$ a 298 K). Una consecuencia práctica de la desproporción es que no pueden obtenerse altas concentraciones iones $HMnO_4^-$ en solución ácida; sin embargo, sí pueden obtenerse en solución básica, como se verá en la sección 5.12.

Autoevaluación 5.7 Los potenciales estándar para los pares Fe^{2+}/Fe y Fe^{3+}/Fe^{2+} son −0.41 V y +0.77 V, respectivamente. ¿Se debe esperar que Fe^{2+} se desproporcione en solución acuosa?

En la **comproporción**, el inverso de la desproporción, dos especies con el mismo elemento en distintos estados de oxidación forman un producto en el cual el elemento se halla en un estado de oxidación intermedio. Un ejemplo es

$$Ag^{2+}(ac) + Ag(s) \rightarrow 2\ Ag^{+}(ac) \qquad E^{\ominus} = +1.18\ V$$

El potencial positivo elevado indica que Ag(II) y Ag(0) se convierten por completo en Ag(I) en solución acuosa ($K = 1 \times 10^{20}$ a 298 K).

5.9 Influencia de la complejación

Puntos clave: La formación de un complejo termodinámicamente más estable cuando el metal se halla en el estado de oxidación más alto de un par favorece la oxidación y hace más negativo el potencial estándar; a su vez, la formación de un complejo más estable cuando el metal se encuentra en el estado de oxidación más bajo del par favorece la reducción y el potencial estándar se vuelve más positivo.

La formación de complejos metálicos (véase el Capítulo 8) afecta los potenciales estándar porque la capacidad del complejo ML_6 para aceptar o liberar un electrón es diferente de la del ion acuo correspondiente con $L = H_2O$. Un ejemplo

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(ac) + e^- \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{2+}(ac) \qquad E^{\ominus} = +0.77\ V$$

comparado con

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(ac) \qquad E^{\ominus} = +0.36\ V$$

Vemos que el complejo hexacianoferrato(III) es más resistente a la reducción que el complejo acuo. Para analizar esta diferencia, trataremos la reducción del complejo ciano como el resultado de las tres reacciones mostradas en la figura 5.4. El reemplazo de ligantes acuo por ligantes ciano estabiliza al complejo hexacianoferrato(III) más que lo que estabiliza al complejo hexacianoferrato(II), de modo que el efecto neto es favorecer a los reactivos en la reacción global

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(ac)$$

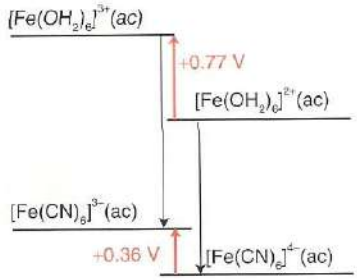


Figura 5.4 Efecto de la complejación con CN^- sobre el potencial estándar del par Fe^{3+}/Fe^{2+} al cambiar las energías de Gibbs (el eje vertical) de las diversas especies involucradas.

Ejemplo 5.8 Evaluación del efecto de la complejación sobre el potencial

En general, CN^- forma complejos termodinámicamente más estables que aquellos formados por Br^-. ¿Qué complejo, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ o $[NiBr_4]^{2-}$, se espera que tenga el potencial estándar más negativo para la reducción a Ni(s)?

Respuesta La semirreacción de reducción es

$$[NiX_4]^{2-}(ac) + 2\ e^- \rightarrow Ni(s) + 4\ X^-(ac)$$

Cuanto más estable sea el complejo, mayor será la resistencia a la descomposición reductiva. Como $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es más estable, resulta más difícil de reducir que $[NiBr_4]^{2-}$, y, por lo tanto, tendrá el potencial estándar más negativo.

Autoevaluación 5.8 ¿Qué par tiene el potencial estándar más negativo: $[Ni(en)_3]^{2+}/Ni$ o $[Ni(NH_3)_6]^{2+}/Ni$?

Presentación esquemática de los datos de potenciales

Existen varios resúmenes esquemáticos sobre las estabilidades relativas de los diferentes estados de oxidación en solución acuosa. Los *diagramas de Latimer* son útiles para resumir datos cuantitativos para los elementos individuales, mientras que los *diagramas de Frost* sirven para la representación cualitativa de las estabilidades relativas e inherentes de los estados de oxidación de una gama de elementos. En los capítulos siguientes los utilizaremos con frecuencia en este contexto para expresar el sentido de las tendencias en las propiedades redox de los miembros de un grupo.

5.10 Diagramas de Latimer

En un **diagrama de Latimer** para un elemento, el valor numérico del potencial estándar (en voltios) se escribe sobre una línea horizontal que conecta especies de un elemento en distintos estados de oxidación. La forma más oxidada del elemento se encuentra a la izquierda y en las especies de la derecha el elemento se halla en estados de oxidación sucesivamente más bajos. El diagrama de Latimer resume una gran cantidad de información en una forma compacta y, como explicamos, muestra con gran claridad las relaciones entre las diversas especies.

(a) Construcción

Puntos clave: En un diagrama de Latimer, los números de oxidación se reducen de izquierda a derecha y los valores numéricos de E° en voltios se escriben arriba de la línea que une las especies involucradas en el par.

Por ejemplo, el diagrama de Latimer para el cloro en solución ácida es

$$\underset{+7}{ClO_4^-} \xrightarrow{+1.20} \underset{+5}{ClO_3^-} \xrightarrow{+1.18} \underset{+3}{HClO_2} \xrightarrow{+1.65} \underset{+1}{HClO} \xrightarrow{+1.67} \underset{0}{Cl_2} \xrightarrow{+1.36} \underset{-1}{Cl^-}$$

Como en este ejemplo, los números de oxidación en ocasiones se escriben abajo (o arriba) de las especies. La notación

$$ClO_4^- \xrightarrow{+1.20} ClO_3^-$$

denota

$$ClO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^-(ac) + H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.20\ V$$

De manera similar,

$$HClO \xrightarrow{+1.67} Cl_2$$

denota

$$2\,HClO(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.67\ V$$

Al igual que en este ejemplo, la conversión de un diagrama de Latimer a una semirreacción implica con frecuencia balancear elementos mediante la inclusión de las especies predominantes que se encuentran presentes en solución acuosa ácida (H^+ y H_2O). Al final, las cargas eléctricas se balancean mediante la inclusión del número apropiado de electrones. El estado estándar para este par impone la condición de que el pH = 0. Nótese que el reactivo (HClO) y el producto (Cl_2) difieren en cuanto al número de átomos de oxígeno y, en consecuencia, como las especies oxigenadas involucradas en el balanceo se presentan en combinación con hidrógeno (esto es, OH^-, H_2O, o H_3O^+), los potenciales estándar de las reacciones reducción del oxoanión van a depender del pH.

En solución acuosa básica (correspondiente a pOH = 0 y, por consiguiente, a pH = 14), el diagrama de Latimer para el cloro es

$$ClO_4^- \xrightarrow{+0.37} ClO_3^- \xrightarrow{+0.30} HClO_2 \xrightarrow{+0.68} \underbrace{HClO \xrightarrow{+0.42} Cl_2 \xrightarrow{+1.36} Cl^-}_{+0.89}$$

Obsérvese que el valor para el par Cl_2/Cl^- es el mismo que en la solución ácida porque su semirreacción no implica la transferencia de protones. En solución básica, las especies predominantes

presentes en la solución son OH^- y H_2O, de modo que estas especies son las que se usan para balancear las ecuaciones de las semirreacciones. Como ejemplo, la semirreacción para el par ClO^-/Cl_2 en solución básica es

$$2\,ClO^-(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow Cl_2(g) + 4\,OH^-(ac)$$
$$E^\ominus = +0.42\ V \text{ a pH} = 14$$

(a) Especies no adyacentes

Puntos clave: El potencial estándar de un par que es la combinación de otros dos se obtiene al combinar las energías estándar de Gibbs —no los potenciales estándar— de las semirreacciones.

El diagrama de Latimer expuesto líneas arriba incluye al potencial estándar para dos especies no adyacentes (el par ClO^-/Cl^-). Esta información es redundante en el sentido de que puede inferirse de los datos sobre especies adyacentes; sin embargo, por conveniencia se incluye a menudo para pares de uso común. Para derivar el potencial estándar de un par no adyacente cuando no aparece de manera explícita, en general no se puede solamente sumar los valores de $E^\ominus$, sino que se requiere aplicar la ecuación 5.2 ($\Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus$) y puesto que $\Delta_r G^\ominus$ global para dos etapas sucesivas a y b es la suma de los valores individuales:

$$\Delta_r G^\ominus\,(a+b) = \Delta_r G^\ominus\,(a) + \Delta_r G^\ominus\,(b)$$

Para encontrar el potencial estándar del proceso compuesto, se convierten los valores de $E^\ominus$ individuales a $\Delta_r G^\ominus$ multiplicando por el factor $-\nu F$, los resultados se suman y finalmente esta suma se pasa de nuevo a $E^\ominus$ para el par no adyacente dividiéndola entre $-\nu F$ para la transferencia de electrones global:

$$-\nu F E^\ominus\,(a+b) = -\nu(a) F E^\ominus\,(a) - \nu(b) F E^\ominus(b)$$

Como los factores $-F$ se cancelan y $\nu = \nu(a) + \nu(b)$, el resultado neto es

$$E^\ominus\,(a+b) = \frac{\nu(a)E^\ominus\,(a) + \nu(b)E^\ominus\,(b)}{\nu(a) + \nu(b)} \qquad (5.10)$$

Ejemplo 5.9 Cálculo de $E^\ominus$ para estados de oxidación no adyacentes

Use el diagrama de Latimer para determinar el valor de $E^\ominus$ para el par $HClO/Cl^-$ en solución acuosa ácida.

Respuesta El número de oxidación del cloruro cambia de +1 a 0 en un paso y de 0 a −1 en el paso subsecuente. Del diagrama de Latimer dado líneas arrriba en el texto, se puede escribir

$$HClO(ac) + H^+(ac) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O(l) \qquad E^\ominus(a) = +1.63\ V$$
$$\tfrac{1}{2}Cl_2(g) + e^- \rightarrow Cl^-(ac) \qquad E^\ominus(b) = +1.36\ V$$

Se ve que $\nu(a) = 1$ y $\nu(b) = 1$, de lo cual se infiere que el potencial estándar del par $HClO/Cl^-$ es

$$E^\ominus = \frac{(1)(1.63\ V) + (1)(1.36\ V)}{2} = +1.50\ V$$

Autoevaluación 5.9 Calcule $E^\ominus$ para la reducción de ClO_3^- a HClO a pH = 0.

(c) Desproporción

Punto clave: Una especie tiene una tendencia a desproporcionarse en dos vecinos en un diagrama de Latimer si el potencial a la derecha de la especie es más alto que el de la izquierda.

Considérese la desproporción

$$2\,M^+(ac) \rightarrow M(s) + M^{2+}(ac)$$

Esta reacción tiene $K > 1$ si $E^\ominus > 0$. Para analizar este criterio en términos de un diagrama de Latimer, se expresa la reacción global como la diferencia de dos semirreacciones:

$$M^+(ac) + e^- \rightarrow M(s) \qquad E^\ominus(D)$$

$$M^{2+}(ac) + e^- \rightarrow M^+(ac) \qquad E^\ominus(I)$$

Las designaciones I y D se refieren a las posiciones relativas —izquierda y derecha, respectivamente— de los pares en un diagrama de Latimer (recuérdese que la especie más oxidada se ubica a la izquierda). El potencial estándar para la reacción global es $E^\ominus = E^\ominus(D) - E^\ominus(I)$, que será positiva si $E^\ominus(D) > E^\ominus(I)$. Cabe concluir que una especie tenderá a desproporcionarse en sus dos vecinos si el potencial a la derecha de la especie es mayor que el potencial a la izquierda.

Ejemplo 5.10 Identificación de una tendencia a la desproporción

Una parte del diagrama de Latimer para el oxígeno es

$$O_2 \xrightarrow{+0.70} \underbrace{H_2O_2 \xrightarrow{+1.76} H_2O}_{+1.23}$$

¿Tiende a desproporcionarse en solución ácida el peróxido de hidrógeno?

Respuesta El potencial de la derecha de H_2O_2 es más alto que el de la izquierda, de modo que se puede anticipar que el H_2O_2 muestra una tendencia a desproporcionarse en sus dos vecinos en condiciones ácidas. De las dos semirreacciones

$$2\,H^+(ac) + 2\,e^- + H_2O_2(ac) \rightarrow 2\,H_2O \qquad E^\ominus = +1.76\ V$$

$$O_2 + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2(ac) \qquad E^\ominus = +0.70\ V$$

se puede concluir que para la reacción global

$$2\,H_2O_2(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad E^\ominus = +1.06\ V$$

y, en consecuencia, que la reacción es espontánea en condiciones estándar (y $K > 1$).

Autoevaluación 5.10 Use el siguiente diagrama de Latimer (solución ácida) para discutir si (a) Pu(IV) se desproporciona a Pu(III) y Pu(V) en solución acuosa; (b) Pu(V) se desproporciona en Pu(VI) y Pu(IV).

$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{+1.02} PuO_2^+ \xrightarrow{+1.04} Pu^{4+} \xrightarrow{+1.01} Pu^{3+}$$

5.11 Diagramas de Frost

Un **diagrama de Frost** de un elemento X es una gráfica de $NE^\ominus$ para el par X(N)/X(0) contra el número de oxidación, N, del elemento:

$$X(N)\ Ne^- \rightarrow X(0) \qquad E^\ominus$$

(a) Construcción

Punto clave: El estado de oxidación más estable de un elemento en solución acuosa corresponde a la especie que se ubica más abajo en un diagrama de Frost.

La figura 5.5 es un ejemplo de un diagrama de Frost. Como $NE^\ominus$ es proporcional a la energía estándar de Gibbs de reacción para la conversión de la especie X(N) en el elemento (explícitamente, $NE^\ominus = -\Delta_r G^\ominus/F$, donde $\Delta_r G^\ominus$ es la energía estándar de Gibbs de reacción para la semirreacción dada líneas arriba), los diagramas de Frost también pueden considerarse una gráfica de la energía estándar de Gibbs de reacción contra el número de oxidación. De ello se infiere que el estado de oxidación más estable de un elemento en solución acuosa corresponde a la especie que se halla más abajo en su diagrama de Frost (figura 5.6).

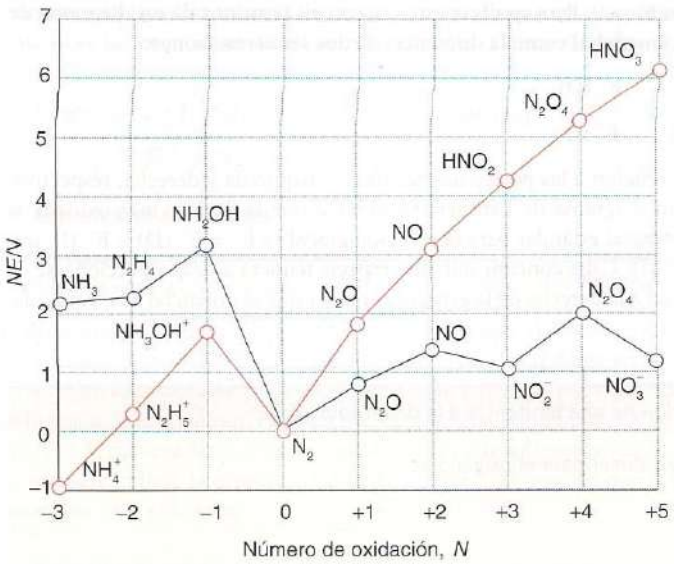


Figura 5.5 Diagrama de Frost para el nitrógeno: cuanto más inclinada es la pendiente de una línea, mayor es el potencial estándar para el par. La línea roja se refiere a las condiciones estándar (ácidas, a pH = 0) y la línea azul se refiere a pH = 14.

Figura 5.6 Estabilidad del estado de oxidación en un diagrama de Frost.

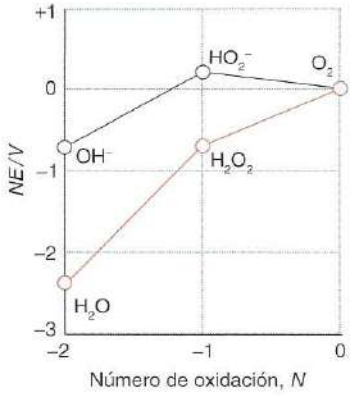


Figura 5.7 Diagrama de Frost para el oxígeno en solución ácida (línea roja, pH = 0) y solución alcalina (línea azul, pH = 14).

Ejemplo 5.11 Construcción de un diagrama de Frost

Construya un diagrama de Frost para el oxígeno a partir del diagrama de Latimer del ejemplo 5.10.

Respuesta Para la reducción de O_2 a H_2O_2 (con $N = -1$), $E = +0.70$ V, de modo que $NE^\ominus = -0.70$ V. Como el número de oxidación de O en H_2O es −2, $N = -2$ y $E^\ominus$ para el par O_2/H_2O es +1.23 V, $NE^\ominus = -2.46$ V. Estos resultados han sido trazados en la figura 5.7.

Autoevaluación 5.11 Construya un diagrama de Frost a partir del diagrama de Latimer para el Tl:

$$Tl^{3+} \xrightarrow{+1.25} Tl^{+} \xrightarrow{-0.34} Tl \qquad +0.72$$

(b) Interpretación

Punto clave: Los diagramas de Frost pueden utilizarse para calibrar las estabilidades inherentes de distintos estados de oxidación de un elemento y decidir si las especies particulares son buenos agentes oxidantes o reductores.

Para interpretar la información cualitativa contenida en un diagrama de Frost será útil tener en cuenta los incisos siguientes:

1 La pendiente de la línea que une cualesquier pareja de puntos en un diagrama de Frost es igual al potencial estándar del par formado por las dos especies que los puntos representan (figura 5.8).

Como ilustración, véase el diagrama del oxígeno en la figura 5.7. En el punto correspondiente a $N = -1$ (para H_2O_2), $(-1) \times E^\ominus = -0.70$ V, y a $N = -2$ (para H_2O), $(-2) \times E^\ominus = -2.46$ V. La diferencia de los dos valores es −1.76 V. El cambio en el número de oxidación del oxígeno al ir de H_2O_2 a H_2O es −1; por tanto, la pendiente de la línea es (−1.76 V)/(−1) = +1.76 V, en concordancia con el valor del par H_2O_2/H_2O en el diagrama de Latimer. De esto se infiere que *cuanto más inclinada sea la línea que une dos puntos en un diagrama de Frost, mayor será el potencial estándar del par correspondiente* (figura 5.9a). En consecuencia, se puede inferir la magnitud de K (la *espontaneidad*) para la reacción entre cualesquiera de dos pares mediante la comparación de las pendientes de las líneas correspondientes. En particular (figura 5.9b):

2 El agente oxidante en el par con la pendiente más positiva (la $E^\ominus$ más positiva) es susceptible de experimentar reducción.

3 El agente reductor del par con la pendiente menos positiva (la $E^\ominus$ más negativa) es susceptible de experimentar oxidación.

Por ejemplo, la pendiente pronunciadamente inclinada que conecta al HNO_3 con los números de oxidación más bajos de la figura 5.5 indica que el ácido nítrico es un buen agente oxidante en condiciones estándar.

En el análisis de los diagramas de Latimer se definió que una especie es susceptible de experimentar desproporción si el potencial para su reducción de X(N) a X($N-1$) es mayor que su potencial de oxidación de X(N) a X($N+1$). El mismo criterio puede expresarse en términos de un diagrama de Frost (figura 5.9c):

4 Una especie en un diagrama de Frost será inestable con respecto a la desproporción si su punto se ubica arriba de la línea que conecta dos especies adyacentes.

Cuando este criterio se satisface, el potencial estándar para el par a la izquierda de la especie es mayor que aquel para la especie a la derecha. Un ejemplo específico es NH_2OH; como puede verse en la figura 5.5, este compuesto es inestable con respecto a la desproporción en NH_3 y N_2. El origen de esta regla se ilustra en la figura 5.9d, en la cual se muestra geométricamente que la energía de Gibbs de reacción para una especie con número de oxidación intermedio se ubica arriba del valor promedio para las dos especies a cada lado. Como resultado de ello, la especie intermedia tiende a desproporcionarse en las otras dos especies.

El criterio para que la comproporción sea espontánea puede establecerse de manera análoga (figura 5.9e):

5 Dos especies tenderán a comproporcionarse en una especie intermedia que se halla por debajo de la línea recta que une las especies terminales.

Una sustancia que se ubica por debajo de la línea que conecta a sus vecinos en un diagrama de Frost resulta más estable que éstos porque su energía molar de Gibbs promedio es más alta (figura 5.9f) y, en consecuencia, la comproporción resulta favorable desde el punto de vista termodinámico. Por ejemplo, el nitrógeno en NH_4NO_3 tiene dos iones con números de oxidación $-3(NH_4^+)$ y $+5(NO_3^-)$. Debido a que el N_2O, donde el número de oxidación del nitrógeno es el promedio de esos dos valores, +1, se ubica por debajo de la línea que une NH_4^+ con HNO_3, su comproporción es espontánea:

$$NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(l)$$

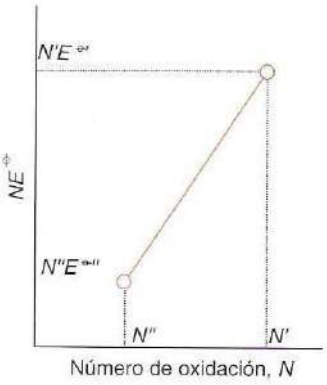


Figura 5.8 Estructura general de una región de un diagrama de Frost utilizada para establecer la relación entre la pendiente de una línea y el potencial estándar del par correspondiente.

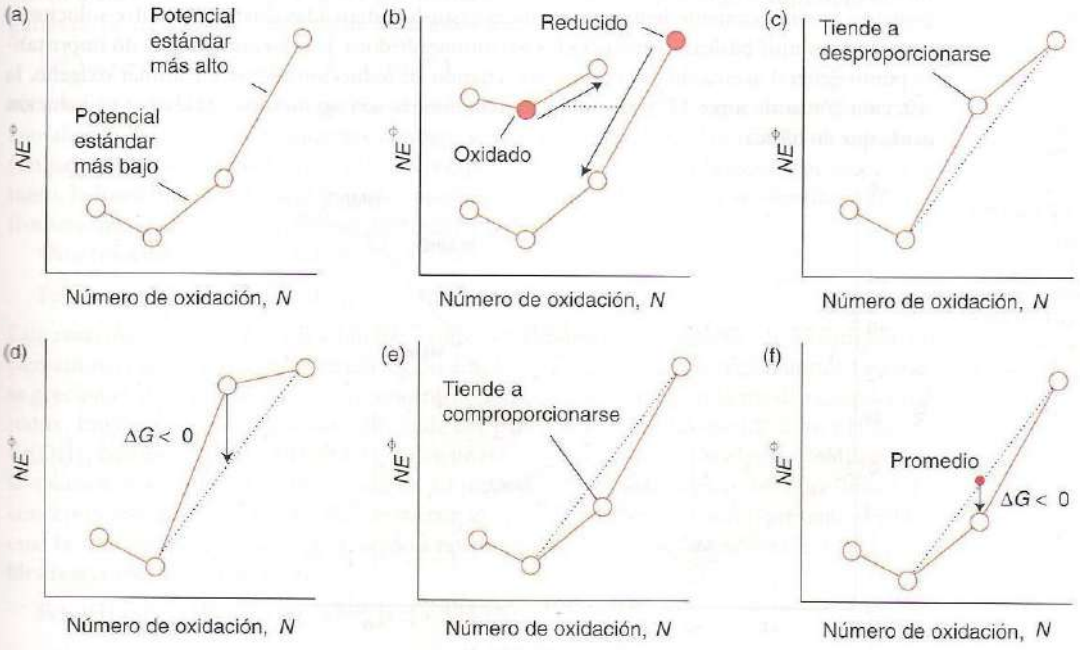


Figura 5.9 Interpretación de un diagrama de Frost para estimar (a) el potencial de reducción, (b) la tendencia hacia la oxidación y la reducción, (c, d) la desproporción, y (e, f) la comproporción.

Sin embargo, aunque se espera que la reacción sea espontánea en términos termodinámicos en condiciones estándar, la reacción es cinéticamente inhibida en solución y de ordinario no ocurre. La reacción correspondiente

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

en el estado sólido es termodinámicamente espontánea ($\Delta_r G^{\ominus} = -168\ \text{kJ mol}^{-1}$) y, una vez iniciada por una detonación, explosivamente rápida. De hecho, el nitrato de amonio se usa con frecuencia en lugar de dinamita para hacer volar rocas.

Ejemplo 5.12 Uso de un diagrama de Frost para estimar la estabilidad termodinámica de iones en solución

La figura 5.10 muestra el diagrama de Frost para el manganeso. Comente acerca de la estabilidad del Mn^{3+} en solución acuosa ácida.

Respuesta Como Mn^{3+} se ubica por arriba de la línea que une Mn^{2+} y MnO_2, debe desproporcionarse en esas dos especies. La reacción química es

$$2\,Mn^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Mn^{2+}(ac)\ MnO_2(s) + 4\,H^+(ac)$$

Autoevaluación 5.12 ¿Cuál es el número de oxidación del Mn en el producto cuando MnO_4^- se usa como agente oxidante en ácido acuoso?

5.12 Dependencia de la estabilidad en función del pH

Puntos clave: Los diagramas de Latimer y Frost modificados resumen los datos de potencial en condiciones específicas de pH; su interpretación es la misma para pH = 0, pero los oxoaniones exhiben a menudo estabilidades termodinámicas marcadamente diferentes; todos los oxoaniones son agentes oxidantes más fuertes en solución ácida que en básica.

Los diagramas de Frost pueden igualmente construirse bien para otras condiciones. Los potenciales a un pH = 14 se denotan como $E^{\ominus}_B$ y la línea azul en la figura 5.5 es un *diagrama de Frost básico* para el nitrógeno. La diferencia importante del comportamiento en solución ácida es la estabilización de NO_2^- contra la desproporción: su punto en el diagrama de Frost básico ya no se ubica arriba de la línea que conecta a sus vecinos. El resultado en la práctica es que los nitritos metálicos son estables en soluciones neutras y básicas y pueden aislarse, mientras que el HNO_2 no (aunque las soluciones HNO_2 tienen cierta estabilidad a corto plazo debido a que su descomposición es cinéticamente lenta). En algunos casos hay marcadas diferencias entre soluciones muy ácidas y muy básicas, como para los oxoaniones fósforo. Este ejemplo ilustra un importante punto general acerca de los oxoaniones: cuando su reducción requiere eliminar oxígeno, la reacción consume iones H^+ y así, todos los oxoaniones son agentes más oxidantes en solución ácida que en básica.

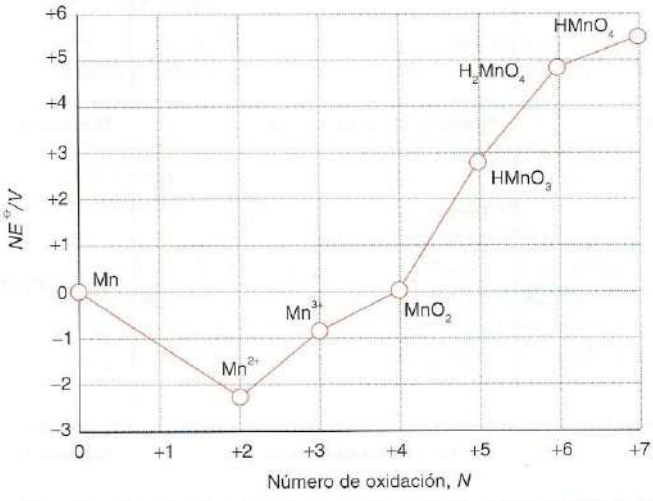


Figura 5.10 Diagrama de Frost para manganeso en solución ácida (pH = 0).

Los potenciales estándar en solución neutra (pH = 7) se denotan como E°_{w}. Estos potenciales son muy útiles en bioquímica porque los fluidos de las células son amortiguados cerca de pH = 7, y pH = 7 (con actividad unitaria para las otras especies electroactivas presentes) corresponde al llamado **estado estándar biológico**.

Ejemplo 5.13 Aplicación de los diagramas de Frost a diferente pH

El nitrito de potasio es estable en solución básica, pero cuando la solución se acidifica se emana un gas que se torna café al exponerse al aire. ¿Cuál es la reacción?

Respuesta La figura 5.5 muestra que el punto que representa al ion NO_2^- en solución básica se ubica por debajo de la línea que une al NO con el NO_3^-; en consecuencia, el ion no es susceptible de desproporcionarse. En la acidificación, el punto del HNO_2 se eleva y la linealidad de la curva a través de NO, HNO_2 y N_2O_4 (NO_2 dimérico) implica que las tres especies están presentes en equilibrio. El gas café es NO_2 y se forma a partir de la reacción entre el NO que es emanado por la solución y el aire. En solución, la especie con número de oxidación +2 (NO) tiende a desproporcionarse; sin embargo, al escapar de la solución se evita su desproporción a N_2O y HNO_2.

Autoevaluación 5.13 Refiérase a la figura 5.5. Compare la fuerza de NO_3^- como agente oxidante en solución ácida y básica.

5.13 Diagramas de Pourbaix

Punto clave: Un diagrama de Pourbaix es un mapa de las condiciones potencial y pH en el cual las especies son estables en agua.

Los diagramas también pueden utilizarse para analizar las relaciones generales entre la actividad redox y la acidez de Brønsted. En un **diagrama de Pourbaix**, las zonas o regiones indican las condiciones pH y potencial en las cuales una especie es termodinámicamente estable. Los diagramas fueron propuestos por Marcel Pourbaix en 1938 como una forma conveniente de examinar las propiedades químicas de especies en aguas naturales.

En la figura 5.11 se representa a un diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro, omitiéndose en él especies con una concentración muy baja —como los dímeros con puente de oxígeno—. Este diagrama es útil para el análisis de las especies de hierro en agua natural, porque la concentración de hierro total es baja; en altas concentraciones pueden formarse especies de hierro multinuclear. Podemos ver de qué manera se construye el diagrama si consideramos algunas de las reacciones involucradas. La semirreacción de reducción

$$Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac) \qquad E^{\ominus} = +0.77\ V$$

no involucra iones H^+, y así su potencial será independiente del pH, lo que da una línea horizontal en el diagrama.[6] Si el ambiente contiene un par con un potencial por arriba de esta línea (un par más positivo y oxidante), entonces la especie oxidada, Fe^{3+}, será la especie principal. Por tanto, la línea horizontal hacia la parte superior izquierda del diagrama se constituye en una frontera que separa las zonas bajo el dominio de Fe^{3+} y Fe^{2+}.

Otra reacción por considerar es

$$Fe^{3+}(ac) + 3\ H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(ac)$$

Esta reacción no es de tipo redox (no hay cambio en el número de oxidación de ninguno de los elementos), y la línea divisoria entre la región donde el Fe^{3+} es soluble y la región donde $Fe(OH)_3$ se precipita y limita al $Fe^{3+}(ac)$ a una concentración muy baja es independiente de cualquier par redox. Empero, esta línea divisoria depende del pH, con $Fe^{3+}(ac)$ favorecido a un pH bajo y $Fe(OH)_3$ favorecido por un pH alto. Se conviene entonces que Fe^{3+} será la especie dominante en la solución si su concentración excede de 10 μmol dm^{-3} (un valor típico del agua dulce). La concentración de equilibrio del Fe^{3+} varía con el pH, y la frontera vertical representa el pH al cual Fe^{3+} se vuelve dominante de acuerdo a esta definición. Una consideración similar de posibles reacciones adicionales como

$$Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 3\ H_2O(l)$$

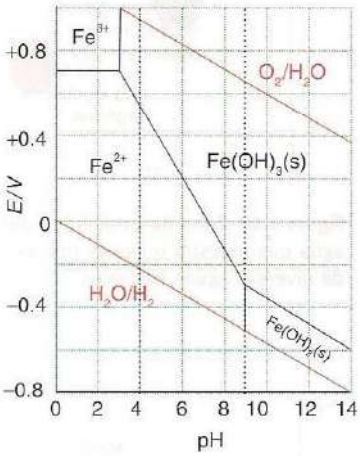


Figura 5.11 Diagrama de Pourbaix simplificado para algunos compuestos de hierro importantes que se presentan de manera natural. Las líneas punteadas verticales representan el intervalo de pH normal en aguas naturales.

[6] El pH afecta la actividad de los iones del hierro, de modo que el potencial depende del pH aun cuando H^+ no aparece en la reacción. Ignoraremos este efecto aquí y en cualquier otro caso.

permite completar la construcción del diagrama de Pourbaix para el hierro. La presencia de H^+ a la izquierda de la semirreacción para un par redox da como resultado una pendiente negativa para una línea divisoria en un diagrama de Pourbaix.

5.14 Aguas naturales

Punto clave: Los diagramas de Pourbaix muestran que el hierro puede existir como Fe^{2+} en condiciones ácidas y reductoras, como ocurre al permanecer en contacto con suelos ricos en *materia orgánica*.

La química de aguas naturales puede racionalizarse si se utilizan diagramas de Pourbaix del tipo recién construido. De esta manera, cuando el agua dulce está en contacto con la atmósfera se satura con O_2, y muchas especies pueden ser oxidadas por medio de este poderoso agente oxidante ($E^\ominus = +1.23$ V). En ausencia de oxígeno se encuentran formas más reducidas, en especial cuando hay materia orgánica que actúa como agente reductor. El sistema ácido más importante que controla el pH del medio es $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$, donde el CO_2 atmosférico proporciona el ácido y los carbonatos minerales de disueltos proveen la base. La actividad biológica también es importante, porque la respiración consume oxígeno y libera CO_2. Este óxido ácido reduce el pH y, en consecuencia, hace más positivo el potencial; a su vez, el proceso inverso, la fotosíntesis, consume CO_2 y libera O_2. Este consumo de ácido eleva el pH y hace menos negativo el potencial. En la figura 5.12 se resume la condición de las aguas naturales típicas —su pH y los potenciales de los pares redox que contienen—.

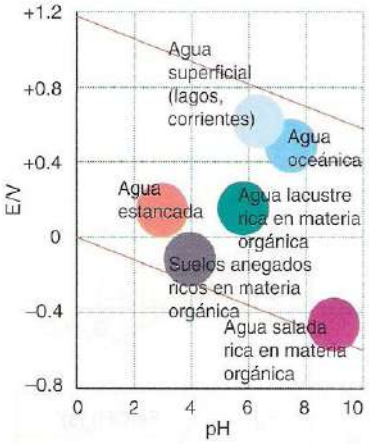


Figura 5.12 Zona de estabilidad del agua que muestra regiones típicas de diversas aguas naturales.

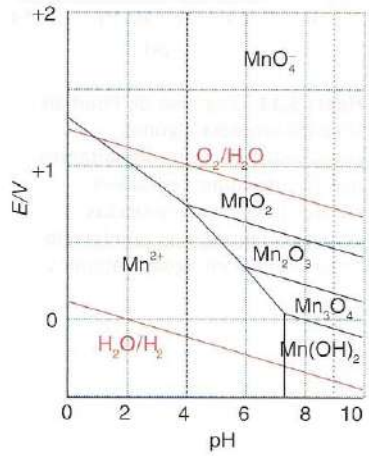


Figura 5.13 Sección del diagrama de Pourbaix para el manganeso. Las líneas verticales punteadas representan el intervalo de pH normal en aguas naturales.

En la figura 5.11 se ve que el Fe^{3+} puede existir en agua si el ambiente es oxidante; por tanto, cuando el O_2 es abundante y el pH bajo (menor de 4), el hierro estará presente como Fe^{3+}. Como pocas aguas naturales son tan ácidas, es poco probable que Fe^{3+} se encuentre en el ambiente. El hierro en el Fe_2O_3 insoluble puede entrar en una solución como Fe^{2+} si se reduce, lo que ocurre cuando las condiciones en el agua se hallan por debajo de la línea divisoria descendente en el diagrama. Se debe observar que, como el pH se eleva, el Fe^{2+} puede formarse sólo si están presentes pares reductores fuertes, y su formación es altamente improbable en agua rica en oxígeno. La figura 5.12 muestra que el hierro se reducirá y disolverá en forma de Fe^{2+} tanto en aguas estancadas como en suelos anegados ricos en materia orgánica (con un pH cercano a 4.5 en ambos casos y con los valores de E correspondientes cercanos a +0.03 V y −0.1 V, respectivamente).

Es instructivo analizar un diagrama de Pourbaix en conjunto con una comprensión de los procesos físicos que ocurren en agua. Como ejemplo considérese un lago donde el gradiente de temperatura, frío abajo y más cálido arriba, tiende a evitar la mezcla vertical. En la superficie, el agua se encuentra completamente oxigenada y el hierro debe estar presente en forma de partículas de $Fe(OH)_3$ insoluble; estas partículas tienden a sedimentarse. A mayor profundidad, el contenido de O_2 es bajo. Si el contenido orgánico o de otras fuentes de agentes reductores son suficientes, el óxido se reducirá y el hierro se disolverá como Fe^{2+}. Entonces los iones Fe(II) se difundirán hacia la superficie, donde encontrarán O_2 y se oxidarán de nuevo a $Fe(OH)_3$ insoluble.

Ejemplo 5.14 Uso de un diagrama de Pourbaix

La figura 5.13 representa parte del diagrama de Pourbaix para el manganeso. Identifique el ambiente en el cual el sólido MnO_2 o sus correspondientes óxidos acuosos son importantes.

Respuesta El dióxido de manganeso se ve favorecido en términos termodinámicos sólo si $E >$ +0.6 V. En condiciones ligeramente reductoras, la especie estable es Mn^{2+} (ac), debido a lo cual MnO_2 es importante en aguas bien ventiladas (cercanas a la interfase agua-aire), donde E se aproxima al valor para el par O_2/H_2O.

Autoevaluación 5.14 Haga uso de la figura 5.11 para evaluar la posibilidad de encontrar $Fe(OH)_3(s)$ en suelo anegado.

Extracción química de los elementos

La definición original de *oxidación* fue la de una reacción en la cual un elemento reacciona con oxígeno y se convierte en su óxido. En un principio, *reducción* significaba la reacción inversa, en la cual un óxido de algún metal se convertía en el metal. Ambos vocablos se han generalizado y

se expresan en términos de transferencia de electrones y cambios en el estado de oxidación, si bien, estos casos especiales siguen siendo la base de la mayor parte de la industria química y de la química a nivel laboratorio. En las secciones siguientes analizaremos la extracción de los elementos en términos de modificar su número de oxidación diferente de cero, es decir, del que poseen en los compuestos que forman en la naturaleza, a cero (correspondiente al elemento).

5.15 Reducción química

El oxígeno ha sido un componente de la atmósfera desde su generación a partir del agua mediante el proceso de la fotosíntesis, el cual se volvió dominante hace alrededor de 10^9 años; muchos de los metales se encuentran en forma de sus óxidos simples, como el Fe_2O_3, o en fases ternarias más complejas, como el $FeTiO_3$. Los sulfuros metálicos también son de ocurrencia común, sobre todo en vetas minerales, donde la deposición tiene lugar en condiciones libres de agua y pobres en oxígeno. El cobre pudo haber sido extraído de sus menas cuando fue posible alcanzar las temperaturas requeridas en los crisoles primitivos hace alrededor de 6000 años y se descubrió el proceso de *fundición*, en el cual los minerales se calientan con un agente reductor como el carbón.[7] La fundición aún se utiliza, pero como muchos minerales importantes de metales fácilmente reducibles son sulfuros, a menudo es precedida por la conversión de algunos de los sulfuros al óxido mediante un "tostado" al aire, como en la reacción

$$2\,Cu_2S(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Cu_2O(s) + 2\,SO_2(g)$$

seguida por la fundición

$$Cu_2O(s) + C(s) \rightarrow 2\,Cu(s) + CO(g)$$

Fue hasta hace cerca de 3000 años cuando pudieron alcanzarse temperaturas aún más altas y extraerse elementos más difíciles de reducir, como el hierro, lo cual dio origen a la Edad de Hierro. El carbón siguió siendo el agente reductor dominante hasta finales del siglo XIX y los metales que necesitaban temperaturas más altas para su producción permanecieron como inasequibles aun cuando sus minerales eran razonablemente abundantes.

El avance tecnológico en el siglo XIX, que dio como resultado la conversión del aluminio de una rareza a un metal de construcción importante, fue la introducción de la **electrólisis**, proceso promotor de una reacción no espontánea (incluida la reducción de menas) mediante el paso de una corriente eléctrica. La disponibilidad de la energía eléctrica también expandió el alcance de la reducción con carbón, debido a que los hornos eléctricos podían llegar a temperaturas mucho más altas que los hornos de combustión de carbón, como por ejemplo los altos hornos. De esta manera, el magnesio fue un metal del siglo XX debido a que una de sus formas de recuperación, el *proceso de Pidgeon*, consistente en una reducción electrotérmica del óxido usando carbono, precisa de una temperatura muy alta:

$$MgO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Mg(l) + CO(g)$$

Nótese que el carbono sólo es oxidado a monóxido de carbono, pues éste es el producto termodinámicamente favorecido a las temperaturas de reacción tan altas que se manejan.

(a) Aspectos termodinámicos

Puntos clave: Un diagrama de Ellingham resume la dependencia de la temperatura de las energías estándar de Gibbs de formación de óxidos metálicos, y puede usarse para determinar la temperatura a la cual la reducción con carbono o monóxido de carbono se vuelve espontánea.

Como se ha visto, la energía estándar de Gibbs de reacción, $\Delta_r G^\ominus$, está relacionada con la constante de equilibrio, K, a través de $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$, y un valor negativo de $\Delta_r G^\ominus$ corresponde a $K > 1$. Debe hacerse notar que rara vez se obtiene el equilibrio en procesos comerciales, ya que muchos de estos sistemas comprenden etapas dinámicas en las que, por ejemplo, reactivos y productos están en contacto sólo por periodos breves. Incluso un proceso en equilibrio para el cual $K < 1$ podrá ser viable sólo si el producto es eliminado de la cámara de reacción y la reacción continúa buscando la siempre elusiva composición de equilibrio. En principio, se deben considerar las rapideces cuando se juzga si una reacción es viable en la práctica, si bien las reacciones a menudo son rápidas a alta temperatura y las reacciones termodinámicamente favorecidas tienden a ocurrir. Suele requerirse una fase fluida (por lo general un gas o un disolvente) para facilitar lo que, de otra manera, sería una reacción lenta entre partículas gruesas.

[7] *N. del R. T.*: Debe entenderse al carbón como una forma de carbono.

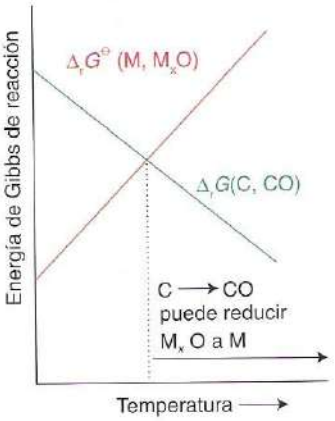


Figura 5.14 Variación de las energías estándar de Gibbs de reacción para la formación de un óxido metálico y monóxido de carbono con la temperatura. La formación de monóxido de carbono a partir de carbono puede reducir al óxido metálico a metal a temperaturas más altas que la del punto de intersección de las dos líneas. De manera más específica, en la intersección la constante de equilibrio cambia de $K < 1$ a $K > 1$.

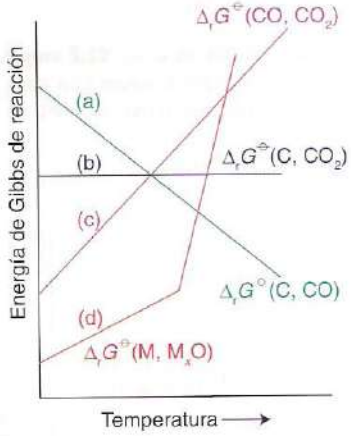


Figura 5.15 Parte de un diagrama de Ellingham que muestra la energía estándar de Gibbs para la formación de un óxido metálico y las tres energías de Gibbs para la oxidación del carbono. Las pendientes de las líneas se determinan en gran medida por el hecho de si hay o no formación o consumo neto de gas en la reacción. Por lo general, un cambio de fase da como resultado un pliegue en la gráfica (porque la entropía de la sustancia cambia).

A fin de lograr una $\Delta_r G^\ominus$ para la reducción de un óxido metálico con carbono o con monóxido de carbono, una de las reacciones siguientes (balanceadas en términos de la cantidad de oxígeno)

(a) $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (C, CO)

(b) $\frac{1}{2}C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \frac{1}{2}CO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (C, CO_2)

(c) $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (CO, CO_2)

debe tener una $\Delta_r G^\ominus$ más negativa que una reacción de la forma

(d) x M(s o l) $+ \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow M_xO(s)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (M, M_xO)

bajo las mismas condiciones reacción. Si esto es así, una de las reacciones

(a – d) $M_xO(s) + C(s) \rightarrow x$ M(s o l) $+ CO(g)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (C, CO) $- \Delta_r G^\ominus$ (M, M_xO)

(b – d) $M_xO(s) + \frac{1}{2}C(s) \rightarrow x$ M(s o l) $+ \frac{1}{2}CO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (C, CO_2) $- \Delta_r G^\ominus$ (M, M_xO)

(c – d) $M_xO(s) + CO(g) \rightarrow x$ M(s o l) $+ CO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^\ominus$ (CO, CO_2) $- \Delta_r G^\ominus$ (M, M_xO)

poseerá una energía estándar de Gibbs de reacción y, por lo tanto, tendrá $K > 1$. El procedimiento seguido aquí es similar al adoptado con semirreacciones en solución acuosa (sección 5.1), pero ahora todas las reacciones se escriben como oxidaciones y la reacción global será la diferencia de reacciones con números coincidentes de átomos de oxígeno. La información relevante suele resumirse en un **diagrama de Ellingham**, que es una gráfica de $\Delta_r G^\ominus$ contra temperatura para las reacciones (a) a (d) que aparecen en la lista de arriba (figura 5.14).

Se podrá entender la apariencia de un diagrama de Ellingham si se hace notar que $\Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ y si se parte del hecho de que la entalpía y la entropía de reacción son, en una razonable aproximación, independientes de la temperatura: la pendiente de una línea en un diagrama de Ellingham debe entonces ser igual a $-\Delta_r S^\ominus$ para la reacción relevante. Como las entropías molares estándar de los gases son mucho más grandes que las de los sólidos, la entropía de reacción estándar de (d), en la cual hay un consumo neto de gas, es negativa y, en consecuencia, la gráfica del diagrama de Ellingham debe tener una pendiente positiva, como se muestra en la figura 5.15. Los pliegues en las líneas, donde la pendiente de la línea de oxidación del metal cambia, son los puntos en los que el metal experimenta un cambio de fase, en particular la fusión, y la entropía de reacción cambia en consecuencia.

La entropía de reacción de (a), en la cual hay una formación neta de gas (porque 1 mol CO remplaza $\frac{1}{2}$ mol O_2), es positiva y, por lo tanto, su línea en el diagrama de Ellingham tiene una pendiente negativa. La entropía de reacción estándar de (b) está cerca de cero ya que no hay un cambio neto en la cantidad de gas, de modo que su línea es horizontal en el diagrama de Ellingham. Finalmente, (c) tiene una entropía de reacción negativa porque $\frac{3}{2}$ de mol de moléculas de gas es reemplazada por 1 mol de CO_2; por lo tanto, la línea del diagrama tiene una pendiente positiva.

A temperaturas para las cuales la línea C/CO se ubica arriba de las líneas de óxido de metal en la figura 5.15, $\Delta_r G^\ominus$ (M, M_xO) es más negativa que $\Delta_r G^\ominus$ (C, CO). A esas temperaturas, $\Delta_r G^\ominus$ (C, CO) $- \Delta_r G^\ominus$ (M, M_xO) es positiva, de modo que la reacción (a – d) tiene una $K < 1$. Sin embargo, para temperaturas para las cuales la línea C/CO se halla por debajo de la línea del óxido metálico, la reducción del óxido metálico por el carbono tiene una $K > 1$. Se pueden hacer observaciones similares para las temperaturas a las cuales las otras dos líneas de oxidación del carbono se ubican por arriba o por debajo de las líneas de óxido metálico en la figura 5.15. En resumen:

- Para temperaturas a las cuales la línea C/CO se sitúa por debajo de la línea de óxido metálico, puede usarse carbono para reducir el óxido metálico y él mismo se oxida a monóxido de carbono.
- Para temperaturas a las cuales la línea C/CO_2 se encuentra por debajo de la línea del óxido metálico, puede usarse carbono para lograr la reducción, aunque se oxida a dióxido de carbono.
- Para temperaturas a las cuales la línea CO/CO_2 se ubica por debajo de la línea del óxido metálico, el monóxido de carbono puede reducir al óxido metálico al metal correspondiente y oxidarse a dióxido de carbono.

En la figura 5.16 se muestra un diagrama de Ellingham para una selección de metales comunes. En principio, la producción de todos los metales mostrados en el diagrama, aun el magnesio y el calcio, pueden obtenerse mediante pirometalurgia, calentando con un agente reductor; sin embargo, existen varias limitantes prácticas. Los esfuerzos por producir aluminio mediante pirometalurgia (sobre todo en Japón, donde la electricidad es costosa) se frustraron debido a la

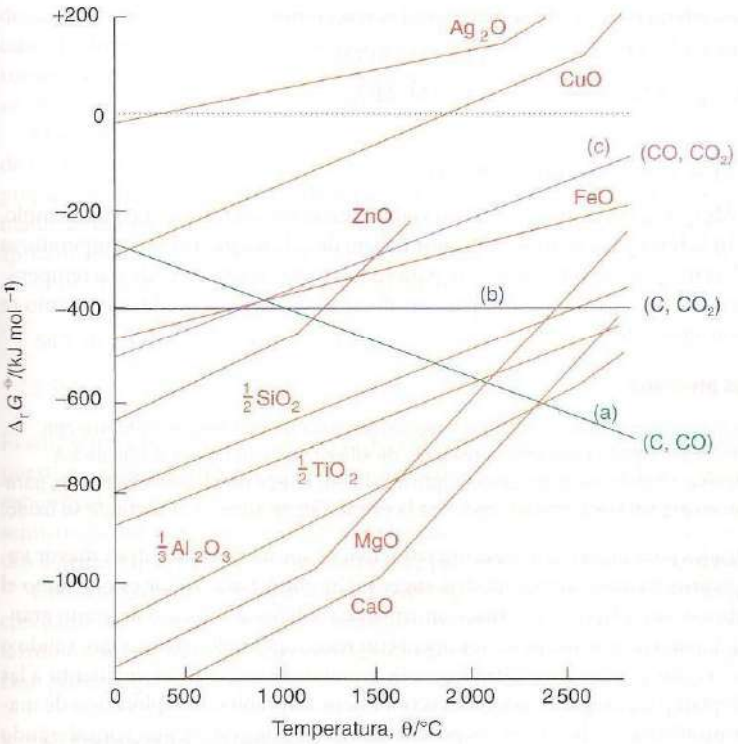


Figura 5.16 Diagrama de Ellingham para la reducción de óxidos metálicos.

volatilidad del Al_2O_3 a las temperaturas sumamente elevadas que se requieren. Una dificultad de índole diferente se encuentra en la extracción pirometalúrgica del titanio, donde en lugar del metal lo que se forma es carburo de titanio, TiC. En la práctica, la extracción pirometalúrgica de metales se limita sobre todo a magnesio, hierro, cobalto, níquel, zinc y a una diversidad de ferroaleaciones (aleaciones con hierro).

Ejemplo 5.15 Uso de un diagrama de Ellingham

¿Cuál es la temperatura más baja a la cual el ZnO puede reducirse a zinc metálico por medio del carbono?, ¿cuál es la reacción global a esta temperatura?

Respuesta La línea C,CO de la figura 5.16 se ubica por debajo de la línea ZnO a aproximadamente 950° C; por arriba de esta temperatura, la reducción del óxido metálico es espontánea. Las reacciones que contribuyen son la reacción (a) y la inversa de

$$Zn(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$$

de modo que la reacción global corresponde con la diferencia, o

$$C(s) + ZnO(s) \rightarrow CO(g) + Zn(g)$$

El estado físico del zinc está dado por un gas, debido a que el elemento ebulle a los 907° C (la inflexión correspondiente en la línea de ZnO del diagrama de Ellingham puede verse en la figura 5.16).

Autoevaluación 5.15 ¿Cuál es la temperatura mínima para la reducción del MgO por medio de carbono?

Se puede apelar al uso de principios similares para la reducción cuando se utilizan otros agentes reductores. Por ejemplo, puede usarse un diagrama de Ellingham con el fin de explorar si es posible hacer uso de un metal M′ para reducir el óxido de otro metal M. En este caso, a partir del diagrama es posible advertir si a una temperatura de interés la línea M′/M′O se ubica por debajo de la línea M/MO, ya que M′ ahora toma el lugar del C. Cuando

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus (M', M'O) - \Delta_r G^\ominus (M, MO)$$

es negativo, donde las energías de Gibbs se refieren a las reacciones

(a) $M'(s \text{ o } l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow M'O(s)$ $\quad \Delta_r G^\ominus (M', M'O)$

(b) $M(s \text{ o } l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MO(s)$ $\quad \Delta_r G^\ominus (M, MO)$

la reacción

$$(a - b)\ MO(s) + M'(s \text{ o } l) \rightarrow M(s \text{ o } l) + M'O(s)$$

y sus análogos para MO_2 (y así sucesivamente) son viables (en el sentido de $K > 1$). Por ejemplo, como en la figura 5.16 la línea para el Mg se halla por debajo de la línea para el Si a temperaturas inferiores a 2 200° C, el magnesio podrá utilizarse para reducir SiO_2 hasta antes de esa temperatura. De hecho, esta reacción se ha empleado para producir silicio de baja graduación como se discutirá en la sección siguiente.

(b) Panorama de los procesos

Puntos clave: Un alto horno produce las condiciones requeridas para reducir óxidos de hierro con carbono; el silicio impuro producido mediante la reacción de sílice con carbono por arriba de los 1 500° C puede purificarse a través de un procesamiento adicional; puede emplearse electrólisis para generar una reducción no espontánea, como lo requiere la extracción de aluminio a partir de su óxido.

Los procesos industriales para lograr la extracción reductiva de los metales muestran mayor variedad de lo que el análisis termodinámico podría sugerir. Un importante factor es que tanto el mineral como el carbono son sólidos y una reacción entre dos sólidos de tamaño de grano grande rara vez es rápida. La mayoría de los procesos opera con reacciones heterogéneas gas-sólido o líquido-sólido. A su vez, los procesos industriales en la actualidad son diversos en cuanto a las estrategias que se adoptan para asegurar márgenes económicos favorables, la explotación de materiales y para evitar problemas ambientales. Es posible examinar estas estrategias considerando tres importantes ejemplos que reflejan dificultades de reducción baja, moderada y extrema.

Las reducciones menos difíciles incluyen las de los minerales de cobre. El tostado y la fundición aún se emplean profusamente en la extracción pirometalúrgica de cobre; sin embargo, algunas técnicas recientes buscan evitar la mayor cantidad de problemas ambientales causados por la producción de grandes cantidades de SO_2 liberadas a la atmósfera que acompaña al tostado. Un prometedor desarrollo es la **extracción hidrometalúrgica** del cobre, la extracción de un metal por medio de la reducción de soluciones acuosas de sus iones usando H_2 o trozos de hierro como agente reductor. En este proceso, los iones Cu^{2+}, lixiviados de minerales de bajo contenido mediante la acción de ácidos o por acción bacteriana, son reducidos por hidrógeno a través de la reacción

$$Cu^{2+}(ac) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + 2\ H^+(ac)$$

o mediante una reducción similar en la que se usa hierro. Este proceso es menos dañino para el ambiente, siempre y cuando el ácido residual se reutilice o neutralice localmente de tal modo que se evite contribuir a la contaminación atmosférica por ácidos. También permite la explotación económica de menas de baja graduación.

Que la extracción de hierro es de una dificultad intermedia se demuestra por el hecho de que la Edad de Hierro siguió a la Edad de Bronce. En términos económicos, la reducción de las menas de hierro es la aplicación más importante de la pirometalurgia del carbono. En un alto horno (figura 5.17), que sigue siendo la mayor fuente del elemento, la mezcla de minerales de hierro (Fe_2O_3, Fe_3O_4), coque (C) y piedra caliza ($CaCO_3$) se calienta con un chorro de aire caliente. La combustión del coque en este chorro de aire alcanza la temperatura de 2 000° C y el carbono se transforma en CO quemándose en la parte más baja del horno. La provisión de Fe_2O_3 de la parte superior del horno se encuentra con el CO caliente que se eleva desde abajo. El óxido de hierro(III) se reduce entonces, primero a Fe_3O_4 y luego a FeO a 500-700° C, mientras que el CO se oxida a CO_2. La reducción final a hierro a partir de FeO y monóxido de carbono ocurre entre los 1 000 y 1 200° C en la región central del horno. De esta manera, el proceso global puede expresarse mediante

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$$

La función de la cal, CaO, formada por la descomposición térmica del carbonato de calcio, consiste en combinarse con los silicatos presentes en el mineral para constituir una capa fundida de escoria en la parte más caliente (más baja) del horno. La escoria es menos densa que el hierro y puede drenarse. El hierro formado se funde a alrededor de 400° C por debajo del punto de fusión del metal puro gracias al carbono disuelto que contiene. El hierro impuro, la fase más

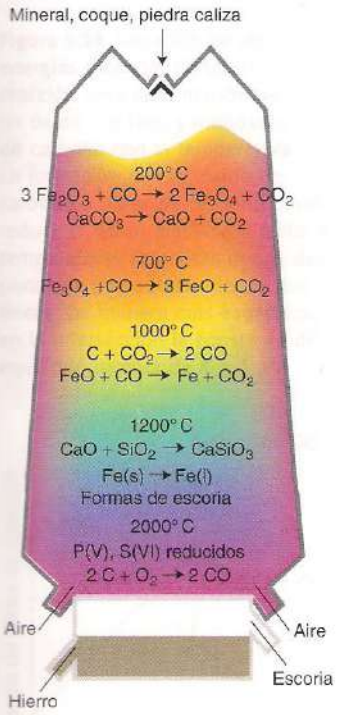


Figura 5.17 Diagrama esquemático de un alto horno que muestra la composición típica y el perfil de temperaturas.

densa, se sedimenta en el fondo y se retira para solidificarlo como *hierro colado* o *arrabio*, en el cual el contenido de carbono es alto (alrededor del 4% en masa). La manufactura del acero consiste entonces en una serie de reacciones en las cuales el contenido de carbono se reduce y se emplean otros metales para formar aleaciones con el hierro (véase el recuadro 3.1).

Más difícil aun que la extracción del cobre o del hierro resulta ser la del silicio de su óxido: de hecho el silicio es, por mucho, un elemento del siglo xx. El silicio de 96 a 99% de pureza se prepara mediante la reducción de la cuarcita o arena (SiO_2) con coque de alta pureza. El diagrama de Ellingham muestra que la reducción sólo es posible a temperaturas demasiado elevadas, aproximadamente de 1500° C. Esta elevada temperatura se alcanza en un horno de arco eléctrico en presencia de un exceso de sílice (para evitar la acumulación de SiC):

$$SiO_2(l) + 2\,C(s) \xrightarrow{1\,500^\circ C} Si(l) + 2\,CO(g)$$

$$2\,SiC(s) + SiO_2(l) \rightarrow 3\,Si(l) + 2\,CO(g)$$

El silicio muy puro (para semiconductores) se prepara transformando el silicio crudo en compuestos volátiles, como $SiCl_4$. Estos compuestos se purifican mediante destilación fraccionada exhaustiva y luego son reducidos a silicio con hidrógeno puro. El silicio resultante, de grado semiconductor, se funde y entonces, de la superficie de la fusión un poco más fría, son removidos lentamente grandes monocristales: este procedimiento se llama **proceso Czochralski.**

Como se ha destacado, el diagrama de Ellingham muestra que la reducción directa de Al_2O_3 con carbono tiene lugar sólo por arriba de los 2 000° C, lo cual la hace incosteable e inviable en términos de emplear cualquier combustible fósil para calentar al sistema; sin embargo, la reducción puede lograrse de manera electrolítica (sección 5.17).

5.16 Oxidación química

Puntos clave: Los elementos obtenidos por oxidación química incluyen los halógenos más pesados, el azufre y (en el curso de su purificación) ciertos metales nobles.

Como el O_2 es asequible a partir de la destilación fraccionada del aire, no se requieren métodos químicos para la producción de oxígeno. El azufre es un caso mixto interesante. El azufre elemental se extrae ya sea de minas o se produce por oxidación del H_2S que se retira del gas natural "amargo" y del petróleo crudo. La oxidación se realiza mediante el **proceso de Claus**, que consta de dos etapas. En la primera, el sulfuro de hidrógeno se oxida a dióxido de azufre:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

En la segunda, se permite que este dióxido de azufre reaccione en presencia de un catalizador con más sulfuro de hidrógeno:

$$2\,H_2S + SO_2 \xrightarrow{\text{Óxidos catalíticos, } 300^\circ C} 3\,S + 2\,H_2O$$

Por lo general, el catalizador es Fe_2O_3 o Al_2O_3. El proceso de Claus es amigable para el medio ambiente; de lo contrario, se tendría qué quemar al sulfuro de hidrógeno tóxico, transformándolo así en el contaminante dióxido de azufre.

Los únicos metales importantes extraídos en un proceso que involucra una etapa oxidativa son los que se presentan en forma nativa (es decir, como el elemento). Un ejemplo es el oro, dado que resulta difícil separar los gránulos del metal de sus menas de baja graduación mediante un simple cernido. La disolución del oro depende de la oxidación, la cual se ve favorecida por complejación con iones CN^- para formar $[Au(CN)_2]^-$.

$$Au(s) + 2\,CN^-(ac) \rightarrow [Au(CN)_2]^-(ac)$$

Este complejo puede ser reducido luego al metal mediante la reacción con otro metal reactivo, como el zinc:

$$2\,[Au(CN)_2]^-(ac) + Zn(s) \rightarrow 2\,Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(ac)$$

Sin embargo, debido a la toxicidad del cianuro se han empleado métodos alternativos para extraer al oro, los cuales involucran su oxidación para formar soluciones de sulfato seguida de una reducción bacteriana.

Los halógenos más ligeros, fuertemente oxidantes, se extraen mediante un procedimiento electroquímico, como se describe en la sección 5.17. En tanto, los halógenos que se oxidan con mayor facilidad, Br_2 e I_2, se obtienen por oxidación química de los halogenuros acuosos con cloro. Por ejemplo,

$$2\,NaBr(ac) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,NaCl(ac) + Br_2(l)$$

5.17 Extracción electroquímica

Puntos clave: Los elementos que se obtienen por reducción electroquímica incluyen al aluminio, mientras que los obtenidos por oxidación electroquímica incluyen al cloro.

La extracción electroquímica de metales a partir de sus menas está confinada a los elementos más electropositivos, como se analiza más adelante en esta sección para el caso del aluminio. Para otros metales producidos en grandes volúmenes, como el hierro y el cobre, en la sección 5.15b se describieron las rutas energéticamente más eficientes y más limpias utilizadas por la industria en la práctica, así como el uso de métodos químicos de reducción. En algunos casos especiales, la reducción electroquímica se emplea para aislar pequeñas cantidades de metales del grupo del platino. Por ejemplo, el tratamiento de convertidores catalíticos caducos con ácidos en condiciones oxidantes produce una solución que contiene Pt^{2+} y otros metales del grupo platino, que después pueden reducirse mediante un procedimiento electroquímico. Los metales se depositan en el cátodo con un 80% de eficiencia en la extracción global a partir del convertidor catalítico cerámico.

Como se vio en la sección 5.15, un diagrama de Ellingham indica que la reducción de Al_2O_3 con carbono se vuelve viable sólo por arriba de los 2 000° C, lo cual es incosteable; sin embargo, la reducción puede realizarse de manera electrolítica, y toda la producción moderna utiliza el **proceso de Hall-Héroult**, inventado en 1886 de manera independiente por Charles Hall y Paul Héroult. El proceso requiere hidróxido de aluminio puro que se extrae de la menas de aluminio por medio del **proceso de Bayer**. En este proceso, el mineral de bauxita que se emplea como fuente de aluminio consiste en una mezcla del óxido ácido SiO_2 con óxidos e hidróxidos anfotéricos, como Al_2O_3, AlOOH y Fe_2O_3. El Al_2O_3 se disuelve en hidróxido de sodio acuoso, el cual separa al aluminio de la mayor parte del Fe_2O_3, menos soluble, aunque los silicatos también se vuelven solubles bajo estas condiciones fuertemente básicas. Al enfriar la solución de aluminato de sodio se precipita el $Al(OH)_3$, dejando los silicatos en solución. El hidróxido de aluminio se disuelve entonces en criolita fundida (Na_3AlF_6) y la fusión se reduce electrolíticamente en un cátodo de acero con ánodos de grafito. Este último participa en la reacción electroquímica al reaccionar con los átomos de oxígeno naciente, de modo que el proceso global se puede representar como

$$2\,Al_2O_3 + 3\,C \rightarrow 4\,Al + 3\,CO_2$$

Como el consumo de energía de una planta típica es cuantioso, el aluminio se produce con frecuencia en sitios donde la electricidad es barata (por ejemplo, de las fuentes hidroeléctricas en Canadá) y no donde la bauxita se extrae de minas (por ejemplo, en Jamaica).

Los halógenos más ligeros son los elementos más importantes extraídos por oxidación electroquímica. La energía estándar de Gibbs de reacción para la oxidación de iones Cl^- en agua

$$2\,Cl^-(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,OH^-(ac) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta_r G^\ominus = +422\ kJ\ mol^{-1}$$

es fuertemente positiva, lo cual sugiere el uso de una electrólisis. La diferencia de potencial mínima que debe alcanzarse para la oxidación del Cl^- es de alrededor de 2.2 V ($\Delta_r G^\ominus = -\nu E^\ominus$ y $\nu = 2$).

En principio, parecería que habría problemas con la reacción competitiva

$$2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta_r G^\ominus = +414\ kJ\ mol^{-1}$$

la cual puede promoverse mediante una diferencia potencial de sólo 1.2 V (en esta reacción, $\nu = 4$). No obstante, la velocidad de oxidación del agua es muy lenta al potencial en el cual la primera se vuelve termodinámicamente favorable. Esta cinética desfavorecida se expresa definiendo a la reducción como demandante de un alto **sobrepotencial**, η (eta), el potencial que debe aplicarse en adición al del valor del equilibrio antes de que se logre una rapidez de reacción significativa. En consecuencia, la electrólisis de una solución salina produce Cl_2, H_2 y NaOH acuoso, pero poco O_2.

Si se electrolizan soluciones acuosas de fluoruros, lo que se producirá será oxígeno y no flúor. Debido a esto, el F_2 se prepara mediante la electrólisis de una mezcla anhidra de fluoruro de potasio y fluoruro de hidrógeno, un conductor iónico que funde por arriba de 72° C.

LECTURAS ADICIONALES

A. J. Bard, R. Parsons y R. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*. M. Dekker, Nueva York (1985). Un compendio de datos sobre potenciales de celdas y un análisis.

S. G. Bartsch, "Standard electrode potentials in water and their temperature coefficients". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1.

I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, vols. 1 y 2. VCH, Weingheim (1989). Una fuente amplia de datos termodinámicos para sustancias inorgánicas.

R. G. Compton y G. H. W. Sanders, *Electrode potentials*. Oxford University Press (1996). Equilibrio electroquímico y el uso de los potenciales de electrodos.

J. Emsley, *The elements*. Oxford University Press (1998). Magnífica fuente de datos acerca de los elementos, incluidos los potenciales estándar.

A. G. Howard, *Aquatic environmental chemistry*. Oxford University Press (1998). Análisis de las composiciones de las aguas dulces y los sistemas marinos en el que se explican los efectos de los procesos de oxidación y reducción.

M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Pergamon Press, Oxford (1996). La fuente original y aún vigente de los diagramas de Pourbaix.

W. Stumm y J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*. Wiley, Nueva York (1996). Referencia estándar sobre química de aguas naturales.

T. W. Swaddle, *Inorganic chemistry*. Academic Press (1997). Buen estudio introductorio sobre los aspectos prácticos de la química ambiental, las reacciones redox en solución y la metalurgia extractiva.

EJERCICIOS

5.1 Emplee datos del *Apéndice 1.2* para sugerir reactivos químicos adecuados para llevar a cabo las siguientes transformaciones y escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones: (a) oxidación de HCl a cloro gaseoso, (b) reducción de Cr(III)(ac) a Cr(II)(ac), (c) reducción de Ag^+ a Ag(s), y (d) reducción de I_2 a I^-.

5.2 Use datos de potenciales estándar del *Apéndice 1.2* como guía para escribir ecuaciones balanceadas para las reacciones que cada una de las siguientes especies podría experimentar en ácido acuoso aereado. Si la especie es estable, escriba "no hay reacción". (a) Cr^{2+}, (b) Fe^{2+}, (c) Cl^-, (d) HClO, y (e) Zn(s).

5.3 Utilice la información del *Apéndice 1.2* a fin de escribir ecuaciones balanceadas para las reacciones, incluidas las desproporciones, que pueden esperarse para cada una de las siguientes especies en solución acuosa ácida aereada: (a) Fe^{2+}, (b) Ru^{2+}, (c) $HClO_2$, y (d) Br_2.

5.4 Escriba la ecuación de Nernst para

(a) La reducción de $O_2(g)$: $O_2(g) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l)$

(b) La reducción de $Fe_2O_3(s)$: $Fe_2O_3(s) + 6\ H^+(ac) + 6\ e^- \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ H_2O(l)$

y en cada caso exprese la fórmula en términos del pH. ¿Cuál es el potencial para la reducción del oxígeno a pH = 7 y $p(O_2) = 0.20$ barias (la presión parcial del oxígeno en aire)?

5.5 Dados los siguientes potenciales estándar en solución básica

$CrO_4^{2-}(ac) + 4\ H_2O(l) + 3\ e^- \rightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\ OH^-(ac)$
$E^\circ = -0.11$ V

$[Cu(NH_3)_2]^+(ac) + e^- \rightarrow Cu(s) + 2\ NH_3(ac) \quad E^\circ = -0.10$V

y asumiendo que puede establecerse una reacción reversible con un catalizador adecuado, calcule E°, $\Delta_r G^\circ$, y K para las reducciones de (a) CrO_4^{2-} y (b) $[Cu(NH_3)_2]^+$ en solución básica. Comente por qué $\Delta_r G^\circ$ y K en los dos casos son tan diferentes a pesar de que los valores de E° son tan similares.

5.6 Responda las preguntas siguientes usando el diagrama de Frost en la figura 5.18. (a) ¿Cuáles son las consecuencias de disolver Cl_2 en solución acuosa básica? (b) ¿Cuáles son las consecuencias de disolver Cl_2 en ácido acuoso? (c) ¿Es un fenómeno termodinámico o cinético la desproporción que sufre el $HClO_3$ en solución acuosa?

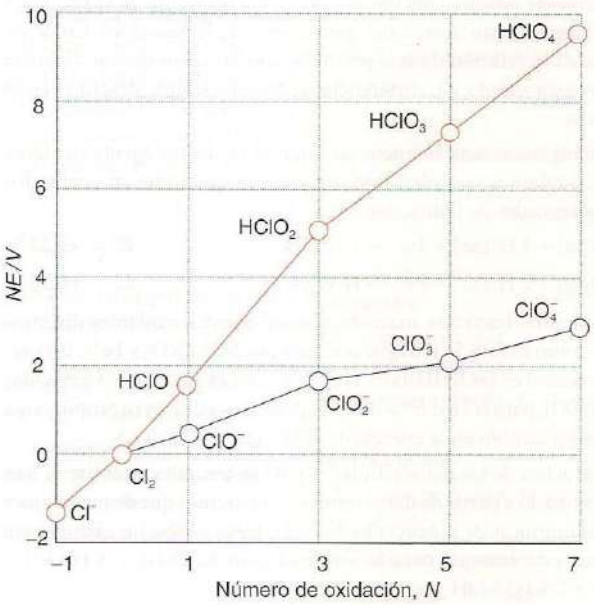


Figura 5.18 Diagrama de Frost para el cloro. La línea roja se refiere a las condiciones ácidas (pH) y la línea azul a pH = 14.

5.7 Use potenciales estándar como guía para escribir ecuaciones para la reacción principal neta que predeciría tiene lugar en los experimentos siguientes: (a) N_2O burbujeando en una solución acuosa de NaOH, (b) zinc metálico que se adiciona a una solución de triyoduro de sodio acuoso, y (c) I_2 que se agrega a un exceso de $HClO_3$ acuoso.

5.8 Caracterice la condición de acidez o basicidad que más favorecería las siguientes transformaciones en solución acuosa: (a) $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ (b) $ClO_4^- \rightarrow ClO_3^-$, (c) $H_2O_2 \rightarrow O_2$, (d) $I_2 \rightarrow 2I^-$.

5.9 Use el diagrama de Latimer para el cloro a fin de determinar el potencial para la reducción de ClO_4^- a Cl_2. Escriba una ecuación balanceada para esta semirreacción.

5.10 Calcule la constante de equilibrio para la reacción $Au^+(ac) + 2\ CN^-(ac) \rightarrow [Au(CN)_2]^-(ac)$ a partir de los siguientes potenciales estándar

$$Au^+(ac) + e^- \rightarrow Au(s) \qquad E^\ominus = -1.68\ V$$
$$[Au(CN)_2]^-(ac) + e^- \rightarrow Au(s) + 2\ CN^-(ac) \qquad E^\ominus = -0.6\ V$$

5.11 Utilice la figura 5.12 para encontrar el potencial aproximado de un lago aereado a pH = 6. Con esta información y los diagramas de Latimer del *Apéndice 1.2*, postule las especies existentes en equilibrio para los elementos (a) hierro, (b) manganeso, y (c) azufre.

5.12 Las especies Fe^{2+} y H_2S son importantes en el fondo de un lago donde el O_2 es escaso. Si el pH = 6, ¿cuál es el valor máximo de E que caracteriza al ambiente?

5.13 El ligante edta forma complejos estables con los centros ácidos duros. ¿Cómo afectará la complejación con edta la reducción de M^{2+} al metal en la serie 3*d*?

5.14 En la figura 5.11, ¿cuál de las líneas divisorias depende de la elección de la concentración de Fe^{2+} como 10^{-5} mol dm^{-3}?

5.15 Consulte el diagrama de Ellingham de la figura 5.16 y determine si hay condiciones en las cuales podría esperarse que el aluminio pudiera reducir al MgO. Realice comentarios sobre estas condiciones.

PROBLEMAS

5.1 Use datos de potenciales estándar para sugerir por qué el permanganato no es un agente oxidante adecuado para la estimación cuantitativa de Fe^{2+} en presencia de HCl pero se transforma en uno si se le agrega a la solución suficiente Mn^{2+} e ion fosfato. (*Ayuda*: el fosfato forma complejos con Fe^{3+} estabilizándolo).

5.2 R. A. Binstead y T. J. Meyer describieron (*J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3287) la reducción de $[Ru^{IV}O(bipy)_2(py)]^{2+}$ a $[Ru^{III}(OH)(bipy)_2(py)]^{2+}$. El estudio reveló que la rapidez de reacción está fuertemente influenciada por el cambio de disolvente de H_2O a D_2O. ¿Qué sugiere esto acerca del mecanismo de la reacción? Comente acerca de la relación de este resultado con los casos de transferencia electrónica simple y transferencia de átomos simple descritos en el capítulo.

5.3 Con frecuencia se encuentra que el O_2 es un agente oxidante lento. Sugiera una explicación mecanística que tome en cuenta los dos potenciales de reducción

$$O_2(g) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.23\ V$$
$$O_2(g) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow H_2O_2(ac) \qquad E^\ominus = +0.70\ V$$

5.4 Algunas bacterias anaeróbicas usan agentes oxidantes distintos al O_2 como fuente de energía; por ejemplo, SO_4^{2-}, NO_3^- y Fe^{3+}. Una semirreacción es $FeO(OH)(s) + HCO_3^-(ac) + 2\ H^+(ac) + e^- \rightarrow FeCO_3(s) + 2\ H_2O(l)$, para la cual $E^\ominus = +1.67$ V. ¿Qué masa de hierro proporciona el mismo cambio en la energía de Gibbs que 1.00 de O_2?

5.5 Muchos de los datos tabulados para potenciales estándar se han determinado a partir de datos termoquímicos más que de mediciones electroquímicas de potenciales de celda. Lleve a cabo un cálculo para ilustrar este enfoque para la semirreacción $Sc_2O_3(s) + 3\ H_2O(l) + 6\ e^- \rightarrow 2\ Sc(s)\ 6\ OH^-(ac)$.

	$Sc^{3+}(ac)$	$OH^-(ac)$	$H_2O(l)$	$Sc_2O_3(s)$	Sc(s)
$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	−614.2	−230.0	−285.8	−1908.7	0
$S_m^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})	−255.2	−10.75	+69.91	+77.0	+34.76

5.6 El potencial de reducción de un ion como OH^- puede verse muy influido por el disolvente. (a) Del artículo de D. T. Sawyer y J. L. Roberts, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 469, describa la magnitud del cambio en el potencial del potencial OH/OH^- al cambiar el solvente de agua a acetonitrilo, CH_3CN. (b) Sugiera una interpretación cualitativa de la diferencia en la solvatación del ion OH^- en esos dos disolventes.

5.7 Las reacciones que involucran transferencia de átomos pueden expresarse en términos del lenguaje redox de cambios en el número de oxidación o desde el punto de vista de la sustitución nucleofílica. Describa, desde esos dos puntos de vista, el mecanismo de la reacción de NO_2 con ClO^- en agua para producir NO_3^- y Cl. (Véase D. W. Johnson y D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4845).

5.8 Realice el balance de la siguiente reacción redox en solución ácida: $MnO_4^- + H_2SO_3 \rightarrow Mn^{2+} + HSO_4^-$. Prediga la dependencia cualitativa del pH en el potencial neto para esta reacción (es decir, si aumenta, disminuye o permanece igual).

5.9 Trace un diagrama de Frost para mercurio en solución ácida a partir del siguiente diagrama de Latimer:

$$Hg^{2+} \xrightarrow{0.911} Hg_2^{2+} \xrightarrow{0.796} Hg$$

Comente cuál es la tendencia de cualquiera de las especies a actuar como un agente oxidante, agente reductor o a experimentar desproporción.

5.10 Del siguiente diagrama de Latimer, calcule el valor de $E^\ominus$ para la reacción $2\ HO_2(ac) \rightarrow O_2(g) + H_2O_2(ac)$.

$$O_2 \xrightarrow{-0.125} HO_2 \xrightarrow{-1.510} H_2O_2$$

Comente respecto a la tendencia termodinámica de HO_2 a experimentar desporporcionalidad.

5.11 Usando los siguientes potenciales de reducción en solución ácida acuosa $E^\ominus(Pd^{2+}, Pd) = +0.915$ V y $E^\ominus([PdCl_4]^{2-}, Pd) = +0.600$ V, con el fin de calcular la constante de equilibrio para $Pd^{2+}(ac) + 4\ Cl^-(ac) \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-}(ac)$ en HCl(ac) 1 M.

5.12 Calcule el potencial de reducción a 25° C para la conversión de $MnO_4^-(ac)$ a $MnO_2(s)$ en solución acuosa a pH = 9.00 y $MnO_4^-(ac)$ 1 M considerando $E^\ominus(MnO_4^-, MnO_2) = +1.69$ V.

5.13 ¿Cómo podría usarse un voltamperograma cíclico del dióxido de carbono para determinar si un ion metálico en solución acuosa está presente como un complejo con ligantes distintos del agua?

5.14 Explica por qué el agua con altas concentraciones de dióxido de carbono disuelto y expuesta al oxígeno atmosférico es muy corrosiva hacia el hierro.

5.15 Analice cómo puede desplazarse el equilibrio $Cu^{2+}(ac) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\ Cu^+(ac)$ por complejación con iones cloruro (véase J. Malyyszko y M. Kaczor, *J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 1 048).

5.16 En su artículo "Variability of the cell potencial of a given chemical reaction" (*J. Chem. Educ.*, 2004, **81**, 84), L. H. Berka e I. Fishtik concluyen que $E^\ominus$ para una reacción química no es una función de estado porque las semirreacciones se eligen de manera arbitraria y pueden contener diferente número de electrones transferidos. Discuta esta objeción.

Técnicas físicas en química inorgánica

6

La química inorgánica moderna depende de una amplia variedad de técnicas físicas que hacen uso de instrumentos especiales y de sofisticados conceptos y teorías. En este capítulo describiremos las técnicas físicas más importantes que se utilizan para investigar la estructura atómica y electrónica de los compuestos inorgánicos y para estudiar sus reacciones. En cada caso examinaremos los principios básicos de las mediciones y su interpretación, y se recomendará material de lectura adicional con explicaciones y ejemplos más detallados.

Todas las estructuras de las moléculas y los materiales que se estudian en este libro han sido determinadas efectuando uno o más tipos de investigación por medio de una técnica física. Las técnicas e instrumentos disponibles presentan una gran variedad en cuanto a su complejidad y costo, así como en su capacidad para cumplir con ciertas expectativas y resolver problemas. En este capítulo delinearemos las técnicas más utilizadas, presentaremos breves guías cualitativas de los conceptos relevantes y daremos ejemplos de cómo se analizan los datos para obtener estructuras, rapideces y otros datos físicos. Una gran cantidad de las técnicas físicas usadas en la investigación inorgánica contemporánea están basadas en la interacción de la radiación electromagnética con la materia, y difícilmente podemos encontrar una sección del espectro electromagnético que no se utilice.

Métodos de difracción

Las técnicas de difracción, en particular el uso de los rayos X, son los métodos disponibles más importantes para determinar estructuras en química inorgánica. A la difracción de rayos X se le ha atribuido establecer la estructura de un cuarto de millón de sustancias distintas, incluidas decenas de miles de compuestos puramente inorgánicos y muchos compuestos organometálicos más. El método permite determinar sin ambigüedad las posiciones de los átomos e iones que constituyen un compuesto molecular o iónico; a partir de esto es posible describir las estructuras en función de sus características propias, como las longitudes y ángulos de enlace y las posiciones relativas de iones y moléculas en una celda unitaria. Los datos estructurales obtenidos se interpretan en términos de radios atómicos e iónicos que luego permiten a los químicos predecir la estructura y explicar tendencias en muchas propiedades.

6.1 Difracción de rayos X

Puntos clave: La dispersión de la radiación con longitudes de onda de aproximadamente 100 pm originada por los cristales da lugar a la difracción; la interpretación de estos patrones de difracción permite obtener información estructural cuantitativa y, en muchos casos, la estructura molecular o iónica completa.

La **difracción** es la interferencia entre ondas que ocurre como resultado de la presencia de un objeto en su trayectoria. Los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos, y la difracción puede presentarse para un arreglo periódico de centros dispersores separados por distancias similares a la longitud de onda de la radiación (alrededor de 100 pm), como las existentes en un cristal. Si se piensa en la dispersión como equivalente a la reflexión de dos planos adyacentes paralelos separados por una distancia d (figura 6.1), el ángulo al cual se producirá una interferencia constructiva entre ondas con longitud de onda λ estará dado por la **ecuación de Bragg**:

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda \qquad (6.1)$$

Métodos de difracción
6.1 Difracción de rayos X
6.2 Difracción de neutrones

Espectroscopia de absorción
6.3 Espectroscopia de ultravioleta-visible
6.4 Espectroscopia de infrarrojo y Raman

Técnicas de resonancia
6.5 Resonancia magnética nuclear
6.6 Resonancia paramagnética electrónica
6.7 Espectroscopia Mössbauer

Técnicas basadas en la ionización
6.8 Espectroscopia fotoelectrónica
6.9 Espectrometría de masas

Análisis químico
6.10 Espectroscopia de absorción atómica
6.11 Análisis elemental
6.12 Métodos térmicos

Magnetometría
Técnicas electroquímicas
Técnicas computacionales
6.13 Procedimientos
6.14 Representación de resultados y aplicaciones

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS

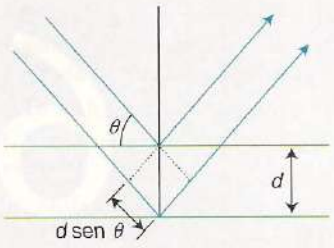


Figura 6.1 La ecuación de Bragg se deriva al tratar a las capas de los átomos como planos reflejantes; los rayos X interfieren de manera constructiva cuando la longitud de la trayectoria adicional $2d$ sen θ es igual a la longitud de onda λ.

La intensidad de la difracción depende de los detalles de la estructura cristalina y de las identidades de los átomos. Qué tan bien puede un átomo dispersar los rayos X está en función de la cantidad de electrones que posee y de su ubicación en la celda unitaria. Por consiguiente, la medición de los ángulos e intensidades de la difracción permite trabajar hacia atrás sobre la información estructural.

Hay dos técnicas de rayos X principales: el **método de polvos**, en el cual los materiales bajo estudio se encuentran en forma policristalina, consistente en miles de cristalitos cuya dimensión es de unos cuantos micrómetros o menos, y la **difracción de un monocristal**, en la que el compuesto está disponible como un solo cristal cuyas dimensiones corresponden a varias decenas de micrómetros o más.

(a) Difracción de rayos X en polvo

Punto clave: El método de difracción de rayos X en polvo se usa para identificar fases y determinar parámetros y tipo de red.

Una muestra de polvo contiene una enorme cantidad de cristalitos, por lo general con una dimensión entre 0.1 y 10 μm y dispuestos al azar. Un haz de rayos X que incide sobre una muestra policristalina se dispersa en todas las direcciones posibles; como resultado de ello, cada plano de átomos separados por un distinto espaciamiento de red en el cristal da lugar a un cono de intensidad de difracción. Cada cono consiste de un conjunto de puntos espaciados cercanamente, cada uno de los cuales representa la difracción de un cristalito individual dentro de la muestra de polvo. Con una cantidad muy grande de estos cristalitos estos puntos se juntan para formar el cono de difracción. Con el fin de obtener datos de la difracción de rayos X de polvos en una forma útil para el análisis, es necesario determinar las posiciones de los diversos conos de difracción. Para lograr esto se utiliza película fotográfica o un detector sensible a la radiación de los rayos X. En cada caso la idea básica es determinar el ángulo de difracción, θ, de los diversos conos de difracción. Un **difractómetro de polvos** emplea un detector de rayos X para medir las posiciones de los haces difractados. Al escanear este detector alrededor de la muestra a lo largo de una circunferencia, corta a través de los conos de difracción en los diversos máximos de difracción, y la intensidad detectada de los rayos X se registra como una función del ángulo del detector. La figura 6.2 muestra un patrón de difracción de rayos X de polvos obtenido para un material típico.

El número y las posiciones de los máximos de difracción, que por lo general se conocen como *reflexiones*, dependen de los parámetros de la celda, del sistema cristalino, del tipo de red y de la longitud de onda para recolectar los datos; las intensidades de los máximos dependen del tipo de átomo presente y de sus posiciones. Casi todos los sólidos cristalinos tienen un patrón de difracción de rayos X de polvos único en términos de las posiciones de las reflexiones observadas y de sus intensidades. En mezclas de compuestos, cada fase cristalina presente contribuye al patrón de difracción de polvos con su propio conjunto único de líneas, y las intensidades relativas de los conjuntos de líneas de las mezclas dependen de la cantidad presente y de la capacidad de una estructura para dispersar rayos X.

La efectividad de la difracción de rayos X de polvos la ha llevado a convertirse en la técnica más importante para caracterizar materiales sólidos inorgánicos policristalinos (tabla 6.1). Muchos de los conjuntos de datos de difracción de polvos recolectados para compuestos inorgánicos, organometálicos y orgánicos han sido recopilados en una base de datos por la JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Esta base de datos, que contiene alrededor de 50 000 patrones de difracción de rayos X de polvos puede utilizarse como una biblioteca de huellas digi-

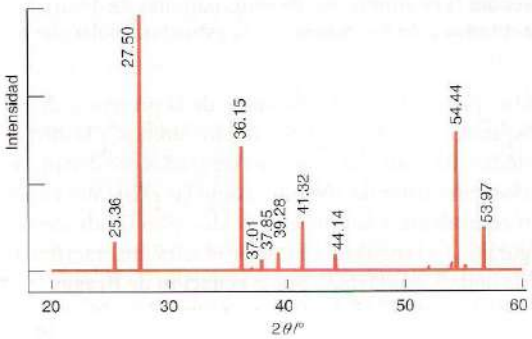


Figura 6.2 Patrón de difracción de polvos obtenido de una mezcla de estructuras polimórficas de TiO_2 (véase el ejemplo 6.1).

Tabla 6.1 Aplicación de difracción de rayos X de polvos

Aplicación	Uso típico e información obtenida
Identificación de materiales desconocidos	Identificación rápida de la mayoría de las fases cristalinas
Determinación de la pureza de la muestra	Monitoreo del avance de una reacción química que tiene lugar en estado sólido
Determinación y refinamiento de los parámetros de red	Identificación de fase y monitoreo de la estructura como en función de la composición
Investigación de diagramas de fase/ nuevos materiales	Levantamiento (mapeo) de la composición y la estructura
Determinación del tamaño de los cristalitos/tensión	Medición del tamaño de partícula y usos en la metalurgia
Refinamiento de la estructura	Extracción de datos cristalográficos a partir de un tipo de estructura conocido
Determinación de la estructura	Será posible determinar la estructura (a menudo con alta precisión) a partir de los primeros principios
Cambios de fase/coeficientes de expansión	Estudios como una función de la temperatura (al enfriar o calentar en el intervalo de 100-1 200K)
	Observación de transiciones estructurales

tales para identificar un material desconocido a partir de su patrón de polvos únicamente. La difracción de rayos X de polvos se usa de manera rutinaria en la investigación de la formación de fases y cambios en las estructuras de sólidos. La síntesis de un óxido metálico podrá verificarse si se colecta un patrón de difracción de polvos y se demuestra que los datos son congruentes con una sola fase pura para ese material. De hecho, el avance de una reacción química a menudo se monitorea cuando se observa la formación de la fase de producto a expensas de los reactivos.

La presencia o ausencia de ciertas reflexiones en el patrón de difracción permite determinar el tipo de red. En años recientes, la técnica de ajustar las intensidades de los picos en el patrón de difracción se ha convertido en un método muy recurrido para extraer información estructural, como es el caso de las posiciones atómicas. El análisis, conocido como **método de Rietveld**, consiste en ajustar un patrón de difracción calculado al perfil completo del difractograma —patrón de difracción— experimental. La técnica no es tan eficiente como los métodos que usan un monocristal, pero tiene la ventaja de no requerir el crecimiento de cristales.

Ejemplo 6.1 Uso de la difracción de rayos X de polvos para analizar compuestos policristalinos

El dióxido de titanio existe en varias formas polimórficas, las más comunes de las cuales son la anatasa, el rutilo y la brookita. Los ángulos de difracción experimentales para las seis líneas más fuertes observadas en el patrón de difracción de polvos recolectados para cada una de las diferentes estructuras polimórficas se resumen en la tabla que aparece al margen.

El patrón de difracción de rayos X de polvos recolectado (usando una radiación X de 154 pm) de una muestra de pintura blanca, conocida por contener TiO_2 en una o más de esas formas polimórficas, mostró el patrón de difracción de la figura 6.2. Identifique las estructuras polimórficas TiO_2 presentes.

Rutilo	Anatasa	Brookita
27.50	25.36	19.34
36.15	37.01	25.36
39.28	37.85	25.71
41.32	38.64	30.83
44.14	48.15	32.85
54.44	53.97	34.90

Respuesta Las líneas corresponden cercanamente a las del rutilo (las reflexiones más fuertes) y a las de la anatasa (reflexiones un poco débiles), de modo que la pintura contiene esas fases, con el rutilo como la principal fase del TiO_2.

Autoevaluación 6.1 El óxido de cromo(IV) también adopta la estructura del rutilo. Considere la ecuación de Bragg y los radios iónicos de Ti^{4+} y Cr^{4+} (*Apéndice* 1), para predecir los rasgos principales del patrón de difracción de rayos X de polvos del CrO_2.

(b) **Difracción de rayos X de un monocristal**

Punto clave: El análisis de los patrones de difracción obtenidos de cristales individuales permite determinar completamente la estructura.

El análisis de los datos de difracción obtenidos de monocristales es el método más importante para obtener las estructuras de sólidos inorgánicos. Siempre que un compuesto pueda crecer como un cristal del tamaño y la calidad suficientes, los datos proporcionarán información definitiva acerca de la estructura de la red molecular o de la extendida.

La recolección de datos de difracción de un monocristal normalmente se lleva a cabo por medio de un difractómetro de cuatro círculos o de uno de detector de área montado en un laboratorio (figura 6.3). Para cristales muy pequeños pueden utilizarse haces de rayos X de mayor intensidad obtenidos a partir de fuentes sincrotrónicas. Un **difractómetro de cuatro círculos** emplea un detector centelleante para medir la intensidad del haz de rayos X difractado como una función de los cuatro ángulos mostrados en la ilustración; por su parte, un **detector de área** utiliza una placa fotográfica que es sensible a los rayos X, pudiendo así medirse de manera simultánea un gran número de máximos de difracción; muchos nuevos sistemas emplean esta tecnología porque los datos suelen colectarse en unas cuantas horas.

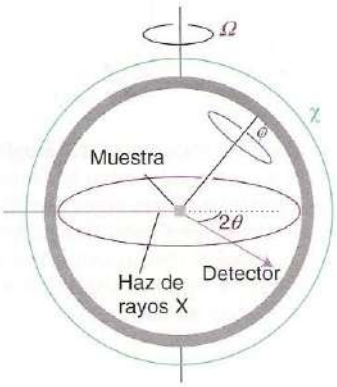


Figura 6.3 Disposición de un difractómetro de cuatro círculos. Una computadora controla la ubicación del detector dado que los cuatro ángulos se modifican sistemáticamente.

El análisis de los datos de difracción a partir de monocristales es un proceso de hecho complejo que implica muchos miles de reflexiones con sus intensidades respectivas; sin embargo, con los crecientes avances en cómputo, un cristalógrafo calificado puede completar en menos de una hora la determinación de la estructura de una molécula inorgánica pequeña. Como el patrón de difracción es, en efecto, la transformada de Fourier de la densidad electrónica en el cristal, el proceso para determinar la estructura implica transformar los datos de la difracción experimental de vuelta al arreglo tridimensional de átomos que los originó. La difracción de rayos X de un monocristal puede utilizarse para establecer las estructuras de la mayoría de los compuestos inorgánicos, siempre que se pueda obtener a éstos como cristales de un tamaño razonable; no obstante, la determinación de las posiciones de los átomos de H en muchos compuestos inorgánicos que también contienen átomos pesados como los metales $4d$ y $5d$ puede ser difícil o imposible porque los rayos X son dispersados por los electrones y los átomos de H tienen densidades electrónicas muy bajas.

(c) Difracción de rayos X en fuentes sincrotrónicas

Punto clave: Los haces de rayos X de alta intensidad generados en fuentes sincrotrónicas permiten determinar las estructuras de moléculas muy complejas.

Mientras que los experimentos sobre la difracción de rayos X de polvos y de monocristales se llevan a cabo por lo general en laboratorios de química usando generadores de rayos X, pueden obtenerse haces de rayos X mucho más intensos si se utiliza **radiación sincrotrónica**. Ésta es producida por electrones que experimentan aceleración alrededor de un anillo de almacenamiento, y suelen ser de varios órdenes de magnitud más intensos que los de las fuentes de rayos X de laboratorio. Actualmente se encuentran en construcción nuevas fuentes sincrotrónicas, siempre de mayor intensidad, para investigación —donde podemos citar estudios sobre difracción de cristales muy pequeños—. El equipo de difracción que hace uso de tal fuente de rayos X permite estudiar muestras mucho más pequeñas y cristales considerablemente pequeños —$10 \times 10 \times 10$ μm—; además, la recolección de datos puede llevarse a cabo con mayor rapidez y pueden determinarse estructuras mucho más complejas.

6.2 Difracción de neutrones

Punto clave: La dispersión de neutrones por cristales genera datos de difracción que brindan información adicional acerca de estructura, en particular sobre posiciones de los átomos ligeros.

La difracción originada por los cristales se presenta para cualquier partícula con una velocidad tal que su longitud de onda asociada (mediante la relación de Broglie, $\lambda = h/m\upsilon$) sea comparable con las separaciones del átomo o de los iones en el cristal. Los neutrones y los electrones pueden tener longitudes de onda del orden de 100-200 pm y experimentar así difracción por compuestos inorgánicos cristalinos.

Los haces de neutrones con una longitud de onda adecuada son generados por medio de la "moderación" (esto es, que se muevan más lentamente) de neutrones producidos en reactores nucleares o de un proceso conocido como **espalación**, en el cual los neutrones son removidos de los núcleos de elementos pesados mediante haces acelerados de protones. La instrumentación utilizada para recolectar datos y analizar patrones de difracción de neutrones en polvos suele ser similar a los empleados para difracción de rayos X; sin embargo, la escala es mucho más grande porque los flujos de los haces de neutrones son mucho más bajos que las fuentes de rayos X de laboratorio.

Las ventajas de la difracción de neutrones se basan en el hecho de que los neutrones son dispersados por los núcleos y no por los electrones circundantes. Como resultado de ello, los neu-

trones son sensibles a parámetros estructurales que a menudo complementan los de los rayos X; en particular, la dispersión no es dominada por los elementos pesados, que pueden representar un problema en difracción de rayos X para la mayoría de los compuestos inorgánicos; por ejemplo, localizar la posición de un elemento ligero como H o Li en un material que también contiene plomo puede ser imposible con la difracción de rayos X, ya que casi toda la densidad electrónica está asociada a los átomos de Pb. En contraste, con los neutrones la dispersión de los átomos ligeros suele ser similar a la de los elementos pesados; de este modo, la difracción de neutrones se usa con frecuencia en conjunto con las técnicas de difracción de rayos X para definir con más precisión una estructura. Las aplicaciones típicas incluyen estudios de los óxidos complejos de los metales más pesados, como los superconductores de alta temperatura (donde se requieren las posiciones exactas de los iones óxido en presencia de metales como el bario y el talio) y los sistemas en los que las posiciones del hidrógeno son de interés.

Espectroscopia de absorción

Los métodos espectroscópicos de absorción hacen uso de la absorción de radiación electromagnética que exhibe una molécula o material a una frecuencia característica correspondiente a la energía de transición existente entre diferentes niveles de energía vibracional o electrónica. La intensidad está relacionada con la probabilidad de que la transición ocurra, lo cual a su vez está determinado por las reglas de la simetría descritas en el capítulo 7.

6.3 Espectroscopia de ultravioleta-visible

Puntos clave: Las energías e intensidades de estas transiciones proporcionan información acerca de la estructura electrónica y el ambiente químico; a su vez, los cambios en las propiedades espectrales se utilizan para monitorear el avance de las reacciones.

La **espectroscopia de ultravioleta-visible** (espectroscopia UV-visible) consiste en la observación de la absorción de radiación electromagnética en las regiones del visible y el ultravioleta (UV) del espectro. En ocasiones se le conoce como **espectroscopia electrónica** porque la energía se utiliza para excitar especies a niveles de energía electrónica más altos. La espectroscopia UV-visible se encuentra entre las técnicas más utilizadas para estudiar compuestos inorgánicos y sus reacciones, y la mayoría de los laboratorios poseen un espectrofotómetro de UV-visible (figura 6.4); sin embargo, el marco teórico es complicado; por consiguiente, en esta sección se describen sólo los principios básicos y la manera en la que los espectros de UV-visible se miden y utilizan en investigación. Estos principios se amplían en capítulos ulteriores, en particular el 19.[1]

(a) Medición de un espectro

La muestra suele encontrarse en solución, pero también puede tratarse de un gas; en cualquier caso, está contenida en una celda (una "probeta") construida con un material ópticamente transparente como el vidrio o, para examinar espectros UV a longitudes de onda por debajo de 320 mn, cuarzo (SiO_2). La celda se coloca frente al haz de una fuente luminosa y la transmisión óptica se mide con un detector. Por lo general, el haz de luz incidente se divide en dos: una parte del haz pasa a través de la muestra y la otra a través de otra celda que es idéntica, excepto que

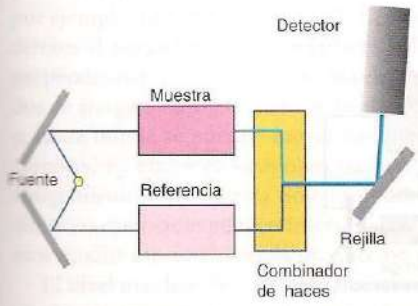


Figura 6.4 Disposición de un espectrómetro de absorción UV-visible típico.

[1] *N. del R. T.*: Vale la pena destacar que en el campo de la caracterización de compuestos orgánicos, la espectroscopia de UV-visible ha sido desplazada casi por completo por otras técnicas analíticas, como la resonancia magnética nuclear. Sin embargo, éste no es el caso de muchos compuestos inorgánicos.

la muestra se encuentra ausente. Los haces de la muestra y el de referencia se comparan en el detector (un fotodiodo). Los espectrómetros convencionales barren la longitud de onda del haz incidente cambiando el ángulo de una rejilla de difracción, si bien ahora es más común registrar el espectro completo de una sola vez mediante el uso de un detector de arreglo de diodos.

La **absorbancia**, A, de una muestra se define como

$$A = \log(I_0/I) \tag{6.2}$$

donde I_0 es la intensidad incidente e I la intensidad medida después de pasar a través de la muestra.[2] En consecuencia, una muestra que atenúe la intensidad de la luz en un 10% (de modo que $I_0/I = 100/90$) tendrá una absorbancia de 0.05; otra que la atenúe en un 90% (de manera que $I_0/I = 100/10$) tendrá una absorbancia de 1; otra más que la atenúe en 99% tendrá una absorbancia de 2, y así sucesivamente. El detector es el factor limitante para especies que absorben fuertemente porque la medición de un flujo de fotones bajo no es confiable.

La **ley de Lambert-Beer** empírica se usa para relacionar la absorbancia con la concentración molar [J] de la especie absorbente J y la longitud de la trayectoria óptica (l) —la longitud o espesor de la celda.

$$A = \varepsilon[\mathrm{J}]l \tag{6.3}$$

en ésta ε es el **coeficiente de absorción molar** (aún conocido como *coeficiente de extinción*). Los valores de ε comprenden desde por arriba de los 10^5 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ para transiciones totalmente permitidas hasta menos de 1 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ para transiciones "prohibidas"; en este último caso, las especies absorbentes pueden ser difíciles de observar, a menos de que la concentración o la longitud de la trayectoria se incrementen. La proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración proporciona una forma de medir propiedades que dependen de la concentración, como el equilibrio y la rapidez de reacción.

(b) Monitoreo espectroscópico de titulaciones y cinética

Cuando el énfasis se concentra en una medición de absorbancia y no en la energía de las transiciones, la investigación espectroscópica por lo general se denomina **espectrofotometría**. Siempre que por lo menos una de las especies involucradas posea una banda de absorción aceptable, por lo general es recomendable llevar a cabo una titulación espectrofotométrica en la cual el avance de una reacción sea monitoreado a partir de la medición de las concentraciones de los componentes. La medición de los espectros de absorción de UV-visible de especies en solución también brinda un método para monitorear el avance y la determinación de las constantes de rapidez de reacción.

Las técnicas que utilizan el monitoreo espectral UV-visible van de aquellas que miden las reacciones en intervalos de picosegundos (fotoquímicamente iniciadas por un pulso de láser ultrarrápido) al monitoreo de reacciones lentas con duración de horas e incluso días. La técnica de detención de flujos (figura 6.5) suele utilizarse para estudiar reacciones con vidas medias entre 1 ms y 10 s que pueden iniciarse por medio del mezclado. Dos soluciones, cada una de ellas conteniendo uno de los reactivos, se mezclan rápidamente por medio de un impulso neumático; luego la solución reactiva que fluye se detiene abruptamente al llenarse una "jeringa de detención", poniéndose en funcionamiento el monitoreo por absorbancia. La reacción podrá monitorearse en una sola longitud de onda o bien se pueden medir con gran rapidez espectros sucesivos si se utiliza un **detector de arreglo de diodos**.

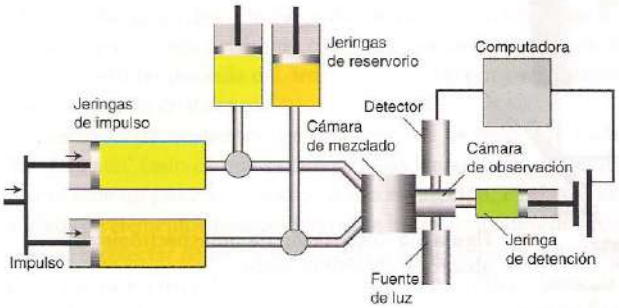


Figura 6.5 Estructura de un instrumento de detención de flujo para estudiar reacciones rápidas en la solución.

[2] *N. del R. T.*: Algunos químicos analíticos manejan P y P_0 en lugar de I e I_0, refiriéndose a P como poder radiante.

Los cambios espectrales ocurridos durante la titulación o en el curso de una reacción también proporcionan información acerca del número de especies que se forman durante su avance. Un importante caso es la aparición de uno o más **puntos isosbésticos**, longitudes de onda a las cuales dos especies exhiben valores iguales para sus coeficientes de absorción molar durante una reacción o titulación. Así, en el punto isosbéstico es extremadamente poco probable que una tercera especie posea el mismo coeficiente de absorción molar; por ende, la retención de puntos isosbésticos en una titulación o en el curso de una reacción es evidencia de que hay sólo dos especies dominantes (reactivo y producto) en la solución (figura 6.6).

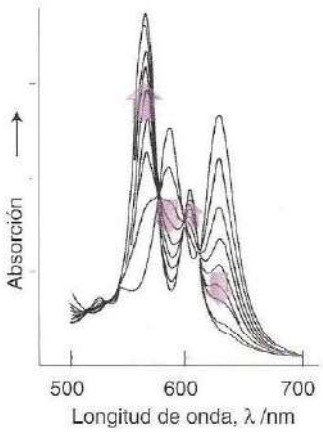


Figura 6.6 Puntos isosbésticos observados en los cambios espectrales de absorción durante la reacción de HgTFP (TFP = tetrafenilporfirina) con Zn^{2+} en la cual Zn reemplaza a Hg en el macrociclo. Los espectros inicial y final son los del reactivo y el producto, lo cual indica que la TFP libre no alcanza una concentración detectable durante la reacción. (Adaptado de C. Grant y P. Hambright, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4195.)

6.4 Espectroscopia de infrarrojo y Raman

Puntos clave: Las espectroscopias de infrarrojo y Raman a menudo son complementarias en el hecho de que puede observarse un tipo particular de vibración en un método pero no en el otro; la información se utiliza de muchas maneras, que van de la determinación estructural a la medición de la cinética de reacciones.

La espectroscopia vibracional se usa tanto para caracterizar compuestos en términos de la fuerza y la cantidad de enlaces que se encuentran presentes, como para detectar la presencia de compuestos conocidos (la huella digital), para monitorear cambios en la concentración de especies durante una reacción, para determinar los componentes de un compuesto desconocido (como la presencia de ligantes CO), para establecer la probable estructura de un compuesto y para medir propiedades de enlaces (constantes de fuerza).

(a) Las energías de las vibraciones moleculares

Un enlace en una molécula se comporta como un resorte: al extenderlo a lo largo de la distancia x produce una fuerza de restauración F. Para pequeños desplazamientos, la fuerza de restauración es proporcional al desplazamiento y $F = -kx$, donde k es la **constante de fuerza** del enlace: cuanto más rígido es el enlace, mayor es la constante de fuerza. Un sistema así se conoce como *oscilador armónico* y la solución de la ecuación de Schrödinger proporciona las energías

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \text{con } \omega = (k/\mu)^{1/2} \qquad \text{y } v = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.4a}$$

donde v es el número cuántico vibracional y μ es la masa efectiva o reducida del oscilador. Para una molécula diatómica compuesta de átomos de masas m_A y m_B,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{6.4b}$$

Si $m_A \gg m_B$, entonces $\mu = m_B$ y sólo el átomo B se mueve de manera apreciable durante la vibración: en este caso, los niveles de energía vibracional son determinados en gran medida por m_B, la masa del átomo más ligero. Por ende, la frecuencia ω será alta cuando la constante de fuerza sea grande (un enlace rígido) y la masa del oscilador será baja (sólo los átomos ligeros se mueven durante la vibración). Las energías vibracionales por lo general se expresan en términos del número de onda $\tilde{\nu}$, el recíproco de la longitud de onda ($\nu = \omega/2\pi c$); a su vez, los valores típicos de ν se ubican en el intervalo de los 300-3 800 cm^{-1} (tabla 6.2).

Una molécula que consta de N átomos puede vibrar de $3N-6$ formas distintas si es no lineal, y de $3N-5$ formas diferentes si sí lo es. Estas diversas vibraciones se llaman **modos normales**; por ejemplo, una molécula de CO_2 tiene cuatro modos normales de vibración, dos correspondientes al alargamiento de los enlaces y dos relativos a la flexión de la molécula en dos planos perpendiculares. Los modos de flexión suelen presentarse a frecuencias más bajas que los modos de alargamiento y dependen de las masas de los átomos en una forma complicada que refleja hasta dónde se pueden mover los diferentes átomos en cada modo. Los modos se indican como ν_1, ν_2, etc., y en ocasiones reciben nombres evocadores, como *alargamiento simétrico* y *alargamiento antisimétrico*. Sólo los modos normales que corresponden a un momento dipolar eléctrico cambiante pueden interactuar con la radiación infrarroja, de manera que únicamente esos modos son activos en la producción de un espectro IR.

El nivel más bajo ($v = 0$) de cualquier modo normal corresponde a $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, la llamada **energía de punto cero**, que es la energía más baja que un enlace vibrando puede tener. Además de las transiciones fundamentales con $\Delta v = +1$, los espectros vibracionales también pueden exhibir bandas que surgen de dobles cuantos ($\Delta v = +2$ a $2\tilde{\nu}$,) conocidas como **sobretonos**, y la combinación de dos diferentes modos vibracionales (por ejemplo, $\nu_1 + \nu_2$). Estas transiciones especia-

Tabla 6.2 Números de onda fundamentales característicos de algunas especies moleculares comunes.

Especie	Rango/cm^{-1}
CH	2 900-3 200
OH	3 400-3 600
CN^-	2 000-2 200
CO (terminal)	2 000-2 100
CO (puente)	1 800-1 900
NO	1 675-1 870
O_2	920-1 120
O_2^{2-}	800-900
Enlaces metal-metal	120-400

les pueden ser útiles, ya que a menudo surgen incluso cuando la transición fundamental no está permitida por las reglas de selección (sección 7.8).

(b) Las técnicas

En la **espectroscopia de infrarrojo** (espectroscopia IR), el espectro vibracional de un compuesto se obtiene al exponer la muestra a la radiación infrarroja registrando la variación de la transmisión con la frecuencia. En los primeros espectrómetros se medía la transmisión a medida que la frecuencia se barría entre dos límites. Ahora el espectro se obtiene de un interferograma por medio de una **transformada de Fourier**, que convierte la información de dominio del tiempo (con base en la interferencia de ondas que viajan a lo largo de las trayectorias de distintas longitudes) al dominio de la frecuencia. La muestra debe estar contenida en un material que no absorba radiación infrarroja, lo cual significa que no puede utilizarse vidrio, y las soluciones acuosas son inadecuadas, a menos que las bandas espectrales de interés se presenten a frecuencias no absorbidas por el agua. Las ventanas ópticas suelen construirse de CsI; por su parte, los procedimientos tradicionales de preparación de muestras en pastillas de KBr o en suspensión de parafina han sido reemplazados en gran medida por dispositivos de reflectancia en los cuales la muestra simplemente se coloca en posición.

En la **espectroscopia Raman** la muestra se expone a una intensa radiación láser en la región visible del espectro. La mayoría de los fotones se dispersa elásticamente (sin cambio de frecuencia), pero algunos son dispersados en forma inelástica, después de haber destinado algo de su energía a excitar vibraciones. Estos fotones tienen frecuencias diferentes de la que corresponde a la radiación incidente (ν_{in}) por cantidades equivalentes a frecuencias vibracionales (ν_i) de la molécula. Una ventaja de la espectroscopia Raman sobre la espectroscopia IR es que pueden emplearse soluciones acuosas, pero una desventaja es que los anchos de línea suelen ser mucho más grandes. La espectroscopia Raman convencional implica al fotón responsable con una transición a un estado excitado "virtual", que luego se colapsa de nuevo hacia el estado real más bajo emitiendo el fotón que es el que se detecta en este proceso. La técnica no es muy sensible, pero se logra una mejora significativa si la especie bajo investigación posee color y el láser de excitación se sintoniza a una transición electrónica real. Esta última técnica se conoce como **espectroscopia de resonancia Raman**, y es muy valiosa para estudiar el ambiente de los metales *d* y las enzimas porque sólo las vibraciones cercanas al cromóforo son excitadas y los muchos miles de enlaces en el resto de la molécula están "en silencio".

Sólo los modos vibracionales que corresponden a una polarizabilidad cambiante de la molécula están activos en la espectroscopia Raman, de manera que la técnica a menudo es complementaria a la espectroscopia IR. Cuando la molécula posee un centro de simetría, ningún modo puede estar activo ni en IR ni en Raman (aunque un modo puede estar inactivo en ambos).

(c) Aplicaciones de las espectroscopias de infrarrojo y Raman

Un uso importante de las espectroscopias de infrarrojo y Raman es el estudio de numerosos compuestos del bloque *d* que contienen ligantes carbonilo. El grupo CO es un oscilador fuerte en el sentido de que da origen a bandas de absorción vibracional intensas. El CO libre absorbe a 2 143 cm^{-1}, pero cuando está coordinado en un compuesto la frecuencia de alargamiento (y, de manera correspondiente, el número de onda) se reduce por una cantidad que depende del grado en el cual la densidad electrónica del metal sea transferida hacia el orbital $2\pi^*$ (el LUMO) por medio de una retrodonación (sección 21.5). La absorción de alargamiento del CO también permite distinguir entre carbonilos terminales o carbonilos puente debido a que estos últimos vibran a frecuencias más bajas.

Las espectroscopias infrarroja y Raman son excelentes métodos para estudiar moléculas que se forman y son atrapadas en matrices inertes, técnica conocida como **aislamiento en matriz**. El principio de este protocolo es que algunas especies muy inestables que no existirían normalmente pueden generarse en una matriz inerte como el xenón sólido. Esta velocidad de adquisición de datos posible con IR por transformada de Fourier (FTIR) se traduce en que este método puede ser incorporado a técnicas cinéticas rápidas, incluyendo fotólisis láser ultrarrápida y métodos de detención de flujo. Esta aplicación se ha explotado para investigar rapideces de reacción y para identificar intermediarios transitorios en reacciones que involucran cambios en el espectro vibracional, como los que involucran la adición o pérdida de ligantes carbonilo.

Técnicas de resonancia

Algunas técnicas de investigación estructural dependen de inducir un proceso de resonancia a las separaciones entre los niveles de energía haciendo uso de radiación electromagnética, controlando las separaciones en algunos casos mediante la aplicación de un campo magnético. Dos de estas técnicas incluyen **resonancia magnética**: en una, los niveles de energía son los de los núcleos magnéticos (núcleos con espín diferente de cero); en la otra, los niveles de energía son los de los electrones no apareados.

6.5 Resonancia magnética nuclear

Puntos clave: La resonancia magnética nuclear (RMN) resulta adecuada para estudiar compuestos que contengan elementos con núcleos magnéticos y es en particular importante para determinar la estructura de especies que contienen hidrógeno. A diferencia de la difracción de rayos X, la RMN brinda información acerca de la dinámica y constituye un medio eficiente para investigar las reacciones de transposición que ocurren en una escala de tiempo de milisegundos.

La **resonancia magnética nuclear** (RMN) es el método espectroscópico más eficiente y utilizado para determinar estructuras moleculares en solución y en líquidos puros. En muchos casos proporciona información acerca de la forma y simetría con mayor certidumbre de la que es posible con otras técnicas espectroscópicas, como las espectroscopias IR y Raman. Asimismo, brinda información respecto a la rapidez y naturaleza del intercambio de ligantes en las moléculas fluxionales y puede utiizarse para seguir reacciones, en muchos casos proporcionando detalles mecanísticos exquisitos. La técnica se ha empleado para obtener las estructuras de moléculas de proteínas de hasta 20 kDa, y complementa las descripciones más estáticas obtenidas por difracción de rayos X de un monocristal. Sin embargo, a diferencia de la difracción de rayos X, los estudios de RMN de moléculas en solución no pueden proporcionar una distancia de enlace detallada ni información acerca de los ángulos.

La sensibilidad de la RMN depende de varios parámetros, incluidos la abundancia del isótopo y el tamaño de su momento magnético nuclear. Por ejemplo el ^{1}H, con un 99.98% de abundancia natural y un gran momento magnético, resulta más fácil de observar que el ^{13}C, cuyo momento magnético nuclear es más pequeño y cuenta con sólo un 1.1% de abundancia natural. Con técnicas modernas de RMN multinucleares es particularmente fácil correr espectros de ^{1}H, ^{19}F y ^{31}P, pudiéndose obtener también espectros útiles para muchos otros elementos; la tabla 6.3 presenta una selección de núcleos y sus sensibilidades. Una limitante común de los núcleos exóticos es la presencia de un momento nuclear cuadrupolar, una distribución no uniforme de carga eléctrica (que está presente para todos los núcleos con $I > \frac{1}{2}$), que ensancha señales y degrada los espectros. Los núcleos con números atómicos pares y números de masa pares (como ^{12}C y ^{16}O) tienen un espín de cero y son invisibles en RMN.

(a) Observación del espectro

Un núcleo con espín I puede tener hasta $2I + 1$ orientaciones relativas a la dirección de un campo magnético aplicado. Cada orientación tiene una energía diferente (figura 6.7), siendo el más bajo el nivel más poblado. La separación de energía entre los dos niveles de un núcleo con un espín de 1/2 (como ^{1}H o ^{13}C) es

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 \tag{6.5}$$

donde B_0 es la magnitud del campo magnético aplicado y γ la **relación giromagnética** del núcleo, es decir, la relación del momento magnético con respecto a su momento angular de giro. Con modernos imanes superconductores que producen entre 5 y 20 T (teslas), la resonancia se alcanza con radiación electromagnética comprendida en el intervalo de 20-900 MHz. Como la diferencia entre los niveles de energía es relativamente pequeña, la población del nivel más bajo es sólo marginalmente mayor que la de los niveles más altos, y así la sensibilidad del experimento RMN será baja, pero podrá incrementarse si se usa un campo magnético más potente, lo cual aumenta la diferencia de población y la intensidad de la absorción.

En un principio, los espectros se obtenían en un modo de onda continua (OC) en el cual la muestra se sometía a un barrido de radiofrecuencia y las resonancias se iban registrando en el espectro. Ahora las separaciones de energía se identifican al excitar los núcleos en la muestra con una secuencia de pulsos de radiofrecuencia para posteriormente observar el retorno de la

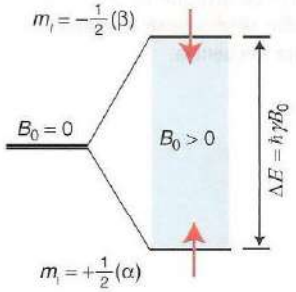


Figura 6.7 Cuando un núcleo con espín $I > 0$ se encuentra inmerso en un campo magnético, sus $2I + 1$ orientaciones (designadas como m_I) poseen diferentes energías. Este diagrama muestra los niveles de energía de un núcleo con $I = \frac{1}{2}$ (como el que exhiben ^{1}H, ^{13}C y ^{31}P).

Tabla 6.3 *Características del espín nuclear de núcleos comunes*

Núcleo	Abundancia natural /%	Sensibilidad*	Espín	Frecuencia de RMN/MHz†
^{1}H	99.98	5 680	$\frac{1}{2}$	100.000
^{2}H	0.015	0.00821	1	15.351
^{7}Li	92.58	1 540	$\frac{3}{2}$	38.863
^{11}B	80.42	754	$\frac{3}{2}$	32.072
^{13}C	1.11	1.00	$\frac{1}{2}$	25.145
^{15}N	0.37	0.0219	$\frac{1}{2}$	10.137
^{17}O	0.037	0.0611	$\frac{5}{2}$	13.556
^{19}F	100	4730	$\frac{1}{2}$	94.094
^{23}Na	100	525	$\frac{3}{2}$	26.452
^{29}Si	4.7	2.09	$\frac{1}{2}$	19.867
^{31}P	100	377	$\frac{1}{2}$	40.481
^{89}Y	100	0.668	$\frac{1}{2}$	4.900
^{103}Rh	100	0.177	$\frac{1}{2}$	3.185
^{109}Ag	48.18	0.276	$\frac{1}{2}$	4.654
^{183}W	14.4	0.0589	$\frac{1}{2}$	4.166
^{195}Pt	33.8	19.1	$\frac{1}{2}$	21.462
^{199}Hg	16.84	5.42	$\frac{1}{2}$	17.911

* La sensibilidad es relativa al $^{13}C = 1$ y corresponde con el producto de la sensibilidad relativa del isótopo y la abundancia natural.
† A 2.349 T (un espectrómetro "de 100 MHz").

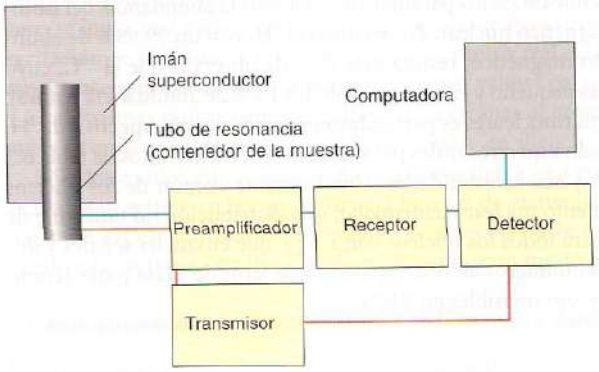


Figura 6.8 Disposición de un espectrómetro de RMN típico. El vínculo entre el transmisor y el receptor se dispone de modo tal que sólo se procesan las señales de baja frecuencia.

magnetización nuclear al equilibrio. La transformada de Fourier convierte posteriormente los datos del dominio en función del tiempo a dominio en función de la frecuencia, con máximos en las frecuencias correspondientes a transiciones entre los distintos niveles de energía nuclear. La figura 6.8 muestra la disposición experimental de un espectrómetro de RMN.

(b) Desplazamientos químicos

La frecuencia de una transición en RMN depende del campo magnético local experimentado por el núcleo y se expresa en términos del **desplazamiento químico**, δ, la diferencia entre la frecuencia de resonancia de los núcleos en la muestra y la de un compuesto de referencia:

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{o}}{\nu^{o}} \times 10^{6} \qquad (6.6)$$

Un estándar común para los espectros de ^{1}H, ^{13}C o ^{29}Si es el tetrametilsilano $Si(CH_3)_4$, abreviado como TMS. Cuando $\delta < 0$, se dice que el núcleo está **protegido** en relación con el estándar; a su vez, $\delta > 0$ corresponde a un núcleo que está **desprotegido** con respecto a la referencia. Un átomo de *H* enlazado a un elemento del bloque *d* de capa cerrada, y con estado de oxidación bajo, de los grupos 6 a 10 (como $[HCo(CO)_4]$) por lo general se encuentra altamente protegido,

mientras que en un oxoácido (como H_2SO_4) está desprotegido. De estos ejemplos podría suponerse que cuanto más alta sea la densidad electrónica alrededor de un núcleo, mayor será la protección; sin embargo, puesto que son varios los factores que contribuyen a la protección, generalmente no será posible dar una interpretación física simple de los desplazamientos químicos en términos de la densidad electrónica.

Los desplazamientos químicos del ^1H y de otros núcleos en diversos ambientes químicos se encuentran tabulados, de modo que a menudo pueden usarse correlaciones para identificar compuestos o al elemento al cual está enlazado el núcleo resonante. Por ejemplo, el desplazamiento químico del H en el CH_4 es de sólo 0.1 debido a que los núcleos de H se encuentran en un ambiente similar al del tetrametilsilano, aunque el desplazamiento químico cambia a $\delta = 3.1$ para el H en GeH_4 (figura 6.9). Los desplazamientos químicos son diferentes para el mismo elemento en posiciones no equivalentes dentro de una molécula; de esta manera, en el ClF_3 el desplazamiento químico del núcleo de ^{19}F ecuatorial está separado por $\Delta\delta = 120$ del de los núcleos de F axiales (figura 6.10).

(c) Acoplamiento espín-espín

La asignación estructural está apoyada a menudo por la observación del **acoplamiento espín-espín** de los núcleos, lo cual da lugar a multipletes en el espectro. La fortaleza del acoplamiento espín-espín, que se describe en términos de la **constante de acoplamiento espín-espín**, J (en hertz, Hz), se reduce rápidamente con la distancia a través de los enlaces químicos y en muchos casos es mayor cuando los dos átomos se enlazan de manera directa entre sí. En los **espectros de primer orden**, que se consideran aquí, la constante de acoplamiento es igual a la separación de las líneas adyacentes en un multiplete. Como puede verse en la figura 6.9, $J(^1H–^{73}Ge) \approx 100$ Hz. Todas las transiciones permitidas ocurren en la misma frecuencia cuando los núcleos están relacionados por simetría y cualquier acoplamiento espín-espín resulta invisible. De este modo, para la molécula de CH_3I se observa una sola señal de ^1H aun cuando haya acoplamiento entre los núcleos de H debido a que los tres núcleos están relacionados entre sí mediante un eje de orden 3.

Cuando un núcleo de espín-$\frac{1}{2}$ (o un conjunto de núcleos de medio espín simétricamente relacionados) se acopla(n) a un núcleo de espín I se obtiene un multiplete de $2I + 1$ líneas. En el espectro de GeH_4 mostrado en la figura 6.9, la línea central sencilla proviene de los cuatro átomos de H equivalentes de las moléculas de GeH_4 que contienen isótopos Ge con $I = 0$. Esta línea central se halla flanqueada por 10 líneas equidistantes pero menos intensas que surgen de la pequeña fracción de GeH_4 que contiene al isótopo de ^{73}Ge, para el cual $I = \frac{9}{2}$. Así, los cuatro núcleos de ^1H se acoplan al núcleo de ^{73}Ge para dar un multiplete de $2 \times \frac{9}{2} + 1 = 10$ líneas.

El acoplamiento entre los espines nucleares de diferentes elementos se denomina **acoplamiento heteronuclear** y el acoplamiento Ge-H recién analizado es un ejemplo. El **acoplamiento homonuclear** entre núcleos del mismo elemento es detectable cuando los núcleos no están relacionados por las operaciones de simetría de la molécula, como en el espectro de RMN de ^{19}F del ClF_3 en la figura 6.10. La señal asignada a los dos núcleos de ^{19}F axiales (cada uno con $I = \frac{1}{2}$) es desdoblada en un doblete por el núcleo de ^{19}F ecuatorial sencillo, y este último es desdoblado en un triplete por los dos núcleos de F axiales (el ^{19}F se encuentra presente en un 100% de abundancia). Por lo tanto, el patrón de resonancia del ^{19}F distingue con facilidad esta estructura no simétrica de las estructuras plana trigonal y piramidal trigonal alternativas, las cuales presentarían núcleos de F equivalentes y, por ende, una resonancia de ^{19}F simple (una sola señal para todos los núcleos).

Las dimensiones de las constantes de acoplamiento homonuclear $^1H—^1H$ en moléculas orgánicas suelen ser de 18 Hz o menos. En contraste, las constantes de acoplamiento heteronuclear $^1H—X$ pueden ser de varios cientos de hertz; a su vez, el acoplamiento homonuclear y heteronuclear entre núcleos distintos del ^1H pueden llevar a constantes de acoplamiento de muchos kilohertz. La magnitud de las constantes de acoplamiento a menudo se relacionan con la geometría de la molécula haciendo referencia a las tendencias empíricas. En complejos planos cuadrados de Pt(II), el valor de J(Pt—P) es sensible al grupo *trans* a un ligante fosfina y su valor se incrementa en el siguiente orden de ligantes *trans*:

$$R^- < H^- < PR_3 < NH_3 < Br^- < Cl^-$$

Por ejemplo, el *cis*-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$, donde un Cl^- es *trans* al P, posee una J(Pt—P) = 3.5 kHz, mientras que el *trans*-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$, con P *trans* al P, tiene una J(Pt—P) = 2.4 kHz. Estas variaciones sistemáticas permiten distinguir con gran facilidad los isómeros *cis* y *trans*. La racionalización de la variación en el tamaño de las constantes de acoplamiento se basa en el hecho de que un ligante que ejerce una gran influencia *trans* (sección 20.5) debilita de manera sustancial el enlace *trans* a sí mismo y causa una reducción en el acoplamiento RMN entre los núcleos.

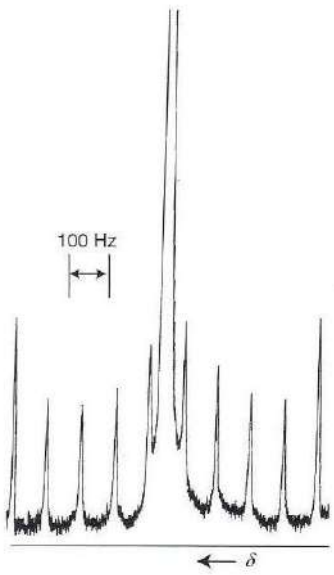


Figura 6.9 Espectro RMN ^1H del GeH_4.

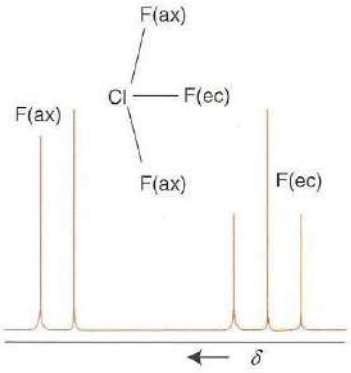


Figura 6.10 Espectro RMN ^{19}F de ClF_3.

(d) Intensidades

La intensidad integrada de una señal que surge de un conjunto de núcleos relacionados por simetría es proporcional al número de núcleos contenidos en ese conjunto. Siempre que haya suficiente tiempo durante la adquisición del espectro para la relajación total del núcleo observado, las intensidades integradas (las "integrales") podrán utilizarse con certidumbre para ayudar a la asignación espectral. Por ejemplo, en el espectro del ClF_3 las intensidades relativas integradas son de 2:1 (para el doblete y el triplete). Este patrón es consistente con la estructura y el patrón de desdoblamiento porque indica la presencia de dos núcleos de F relacionados por simetría y un núcleo de F no equivalente.

Las intensidades relativas de las $2N + 1$ líneas en un multiplete que surge del acoplamiento con N núcleos equivalentes de espín 1/2 están dadas por el triángulo de Pascal (1); de esta manera, tres protones equivalentes inducen un cuarteto 1:3:3:1. Por su parte, los grupos de núcleos con números cuánticos de espín más alto generan diferentes patrones. Por ejemplo, el espectro ^1H RMN del HD consiste en tres líneas de igual intensidad como resultado del acoplamiento con el núcleo de ^2H ($I = 1$, con $2I + 1 = 3$ orientaciones).

					1					
				1		1				
			1		2		1			
		1		3		3		1		
	1		4		6		4		1	
1		5		10		10		5		1

1 Triángulo de Pascal

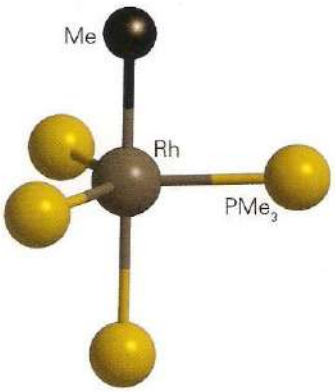
(e) Fluxionalidad

La escala de tiempo del experimento de RMN es lenta en el sentido de que las estructuras pueden resolverse a condición de que su tiempo de vida no sea menor a unos cuantos milisegundos. Por ejemplo, el $Fe(CO)_5$ muestra una sola señal en la resonancia de ^{13}C, lo cual indica que, en la escala de tiempo del experimento de RMN, los cinco grupos CO son equivalentes; sin embargo, el espectro de IR (con escala de tiempo de alrededor de 1 ps) muestra distintos grupos CO axiales y ecuatoriales y, como consecuencia, se encuentra involucrada una estructura trigonal-piramidal. El espectro de RMN de ^{13}C observado para el $Fe(CO)_5$ es el promedio ponderado de esas resonancias separadas.

Como la temperatura a la cual se registran los espectros de RMN puede cambiarse con facilidad, a menudo las muestras pueden enfriarse a una temperatura a la cual la rapidez de interconversión se vuelva lo suficientemente lenta como para resolver las resonancias por ser observadas. Por ejemplo, la figura 6.11 muestra los espectros de RMN de ^{31}P de $RhMe(PMe_3)_4$ a temperatura ambiente y a −80° C. Un control cuidadoso permite determinar la temperatura a la cual el espectro cambia de la forma de temperatura alta a la de temperatura baja (la *temperatura de coalescencia*), siendo de aquí posible determinar la barrera de interconversión.

(f) RMN de sólidos

La RMN de sólidos rara vez produce una resolución que sea tan alta como la correspondiente a la RMN en solución. En parte, esta diferencia se debe a interacciones anisotrópicas como los acoplamientos dipolares y al hecho de que, en el estado sólido, los núcleos químicamente equi-



2 $RhMe(PMe_3)_4$

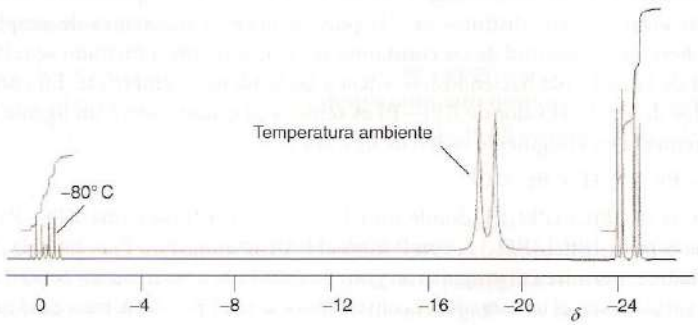


Figura 6.11 Espectros de RMN de ^{31}P de $Rh(PMe_3)_4Me$ (**2**) a temperatura ambiente y a −80° C.

valentes podrían hallarse en distintos ambientes magnéticos y así tener diferentes frecuencias de resonancia. Para promediar las interacciones anisotrópicas las muestras se hacen girar a velocidades muy altas (por lo general, a 10-25 kHz) en el *ángulo mágico* (54.7°) respecto al eje del campo. El llamado **giro de ángulo mágico** (GAM) reduce de manera sustancial el efecto de la anisotropía, pero a menudo da lugar a señales que se ensanchan de manera significativa en comparación con aquellas que se observan en solución. El ensanchamiento de las señales a veces puede ser tan grande que su amplitud llega a ser comparable con el intervalo de los desplazamientos químicos para algunos núcleos. Éste es un problema particular para el ^{1}H, que en general tiene un intervalo de desplazamientos químicos de $\Delta\delta = 10$. Las señales anchas no representan un problema para núcleos como el ^{195}Pt, para los cuales el intervalo de desplazamientos químicos es de $\Delta\delta = 16\,000$, si bien este amplio intervalo puede reflejarse en anchos de línea anisotrópicos grandes. Los núcleos cuadripolares (aquellos con $I > \frac{1}{2}$) presentan problemas adicionales, como el que la posición del máximo se vuelva dependiente del campo y ya no pueda identificarse con el desplazamiento químico.

A pesar de esas dificultades, los desarrollos en la técnica han hecho posible la observación de espectros de RMN de alta resolución para sólidos y tienen una importancia fundamental en muchas áreas de la química. Un ejemplo es el uso de la RMN GAM del ^{29}Si para determinar los ambientes de los átomos de Si en aluminosilicatos naturales y sintéticos. El desacoplamiento homonuclear y heteronuclear mejora la resolución de espectros, y el uso de secuencias de pulsos múltiples permite la observación de espectros con algunas muestras difíciles. La técnica RMN-PCGAM de alta resolución, una combinación de GAM con polarización cruzada (PC) por lo general con desacoplamiento heteronuclear, se ha utilizado para estudiar muchos compuestos que contienen ^{13}C, ^{31}P y ^{29}Si. La técnica también se emplea para estudiar compuestos moleculares en estado sólido. Por ejemplo, el espectro PCGAM de ^{13}C del $[Fe_2(C_8H_8)(CO)_5]$ a −160° C indica que todos los átomos C en el anillo C_8 son equivalentes en la escala de tiempo del experimento. La interpretación de esta observación es que la molécula es fluxional en estado sólido.

Ejemplo 6.2 Interpretación de espectros de RMN

Explique por qué el espectro de RMN de ^{19}F del SF_4 consiste en dos tripletes 1:2:1 de la misma intensidad.

Respuesta Una molécula de SF_4 es dipiramidal trigonal y posee un par de electrones sin compartir que ocupa uno de los sitios ecuatoriales. Los dos átomos de F axiales son química (y magnéticamente) diferentes de los dos átomos de F ecuatoriales y generan en conjunto dos señales con igual intensidad. Las señales son tripletes con intensidades 1:2:1, ya que cada núcleo de ^{19}F distinto se acopla con los otros dos núcleos de ^{19}F químicamente distintos.

Autoevaluación 6.2 Use la información de los isótopos de la tabla 6.3 para demostrar por qué la resonancia ^{1}H del ligante hidruro en *cis*-$[RhH(CO)(PMe_3)_2]$ consiste de ocho líneas con la misma intensidad.

6.6 Resonancia paramagnética electrónica

Puntos clave: La espectroscopia de EPR se usa para estudiar compuestos que poseen electrones desapareados, en particular los que contienen un metal *d*; a menudo es la técnica de elección para identificar y estudiar metales como Fe y Cu en los sitios activos de metaloenzimas.

La espectroscopia de **resonancia paramagnética electrónica** (EPR o resonancia del espín electrónico, ESR) es una técnica que se utiliza para estudiar especies paramagnéticas como los radicales orgánicos y los del grupo principal, aunque en química inorgánica su principal importancia se centra en la caracterización de compuestos y materiales que contienen elementos de los bloques *d* y *f*. El caso más sencillo es el de una especie que contiene un electrón desapareado ($S = \frac{1}{2}$): por analogía con la RMN, la aplicación de un campo magnético externo B_0 produce una diferencia de energía entre los estados $m_s = -\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$, con

$$\Delta E = g\mu_B B_0$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr y g el **valor *g*** (figura 6.12). El método convencional para registrar espectros de EPR es mediante el uso de un espectrómetro de onda continua (OC), en el cual la muestra se irradia con una frecuencia de microondas constante y el campo se hace variar. La frecuencia de resonancia estándar para la mayoría de los espectrómetros es de aproximadamente 9 GHz, y el instrumento se conoce entonces como *espectrómetro de banda X*. Los laboratorios

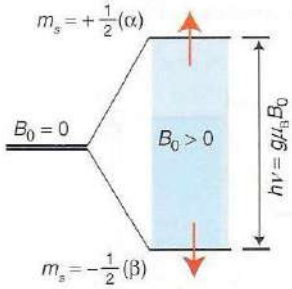


Figura 6.12 Cuando un electrón no apareado está en un campo magnético, sus dos orientaciones (α, $m_s = +\frac{1}{2}$ y β, $m_s = -\frac{1}{2}$) poseen diferentes energías. La resonancia se alcanza cuando la separación de energía es igualada por la energía de los fotones de microondas incidentes.

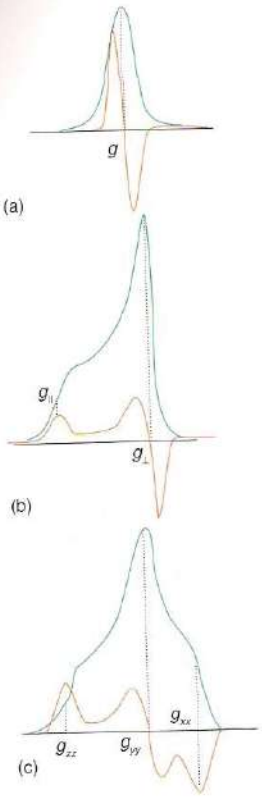


Figura 6.13 Formas esperadas para los espectros de EPR de polvos (solución congelada) para diferentes tipos de valor de g de anisotropía. La línea verde es la absorción y la línea roja la primera derivada de la absorción (su pendiente). Por razones técnicas relacionadas con el método de detección, normalmente se observa la primera derivada en los espectrómetros de EPR.

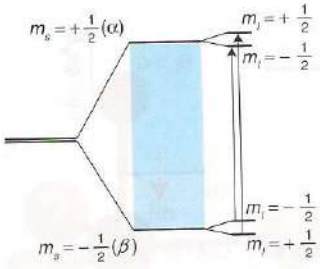


Figura 6.14 Cuando un núcleo magnético está presente, sus $2I + 1$ orientaciones dan lugar a un campo magnético local que desdobla cada nivel de Zeeman de un electrón en $2I + 1$ niveles. Las transiciones permitidas ($\Delta m_s = +1$, $\Delta m_I = 0$) dan origen a la estructura hiperfina de un espectro de EPR.

especializados en espectroscopia de EPR cuentan a menudo con una diversidad de instrumentos, cada uno de ellos operando a diferentes campos. De esta manera, se emplean espectrómetros de banda S (frecuencia de resonancia de 3 GHz) y, en particular, aquellos que operan a campos más altos, los de banda Q (35 GHz) y de banda W (95 GHz), para complementar la información obtenida con un espectrómetro de banda X.

Los espectrómetros de EPR de pulsos se están volviendo comercialmente disponibles y ofrecen nuevas oportunidades análogas a las técnicas por transformada de Fourier de pulsos que han revolucionado la RMN. Las técnicas de EPR de pulsos proporcionan tiempo de resolución, haciendo con esto posible medir las propiedades dinámicas de los sistemas paramagnéticos.

(a) Valor de *g*

Para un electrón libre, $g = 2.0023$, pero este valor se altera por el acoplamiento espín-órbita. Para muchas especies, en particular para los complejos de los metales *d*, los valores de *g* pueden ser altamente anisotrópicos, de modo que la condición de resonancia depende del ángulo que la especie paramagnética forme con respecto al campo aplicado. La figura 6.13 muestra los espectros de EPR esperados para soluciones congeladas o "vidrios" en el caso de un sistema de espín isotrópico (los tres valores de *g* iguales a lo largo de los ejes perpendiculares), axial (dos iguales) y rómbico (los tres diferentes).

La muestra (que por lo general está contenida en un tubo de cuarzo) consta de las especies paramagnéticas en forma diluida, ya sea en estado sólido (cristales dopados o polvos) o en solución. La relajación es tan eficiente para los iones de los metales *d* que los espectros a menudo resultan demasiado anchos para ser detectados; por consiguiente, se usa nitrógeno líquido y en ocasiones helio líquido para enfriar la muestra. Las soluciones congeladas se comportan como polvos, de modo que la resonancia se observa para todos los valores de *g*, de manera análoga a la difracción de rayos X de polvos. A veces se hacen estudios más detallados con cristales individuales orientados. Siempre que la relajación sea lenta, la EPR también puede observarse a temperatura ambiente en líquidos.

Pueden obtenerse también espectros de EPR para sistemas que poseen más de un electrón desapareado, si bien el marco teórico es mucho más complicado. Mientras que las especies que tienen un número impar de electrones suelen ser detectables, puede resultar difícil observar espectros para sistemas que tienen un número par de electrones. En la tabla 6.4 se muestra la susceptibilidad de algunas especies paramagnéticas comunes a ser detectadas por EPR.

(b) Acoplamiento hiperfino

La estructura hiperfina de un espectro se debe al acoplamiento magnético del espín electrónico con cualquier núcleo magnético presente. El acoplamiento con un núcleo con espín *I* desdobla

Tabla 6.4 Posibilidades de detección en EPR de iones metálicos *d* comunes

Por lo general fácil de estudiar		Por lo general difícil de estudiar o diamagnético	
Especie	**Espín *S***	**Especie**	**Espín *S***
Ti(III)	$\frac{1}{2}$	Ti(II)	1
Cr(III)	$\frac{3}{2}$	Ti(IV)	0
V(IV)	$\frac{1}{2}$	Cr(II)	2
Fe(III)	$\frac{1}{2}, \frac{5}{2}$	V(III)	1
Co(II)	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	V(V)	0
Ni(III)	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	Fe(II)	1
Ni(I)	$\frac{1}{2}$	Co(III)	0
Cu(II)	$\frac{1}{2}$	Co(I)	0
Mo(V)	$\frac{1}{2}$	Ni(II)	1
W(V)	$\frac{1}{2}$	Cu(I)	0
		Mo(VI)	0
		Mo(IV)	1, 0
		W(VI)	0

una línea EPR en $2I + 1$ líneas de la misma intensidad (figura 6.14). A veces se hace una distinción entre la estructura hiperfina debida al acoplamiento con el núcleo del átomo en el cual el electrón desapareado se localiza esencialmente y el acoplamiento "superhiperfino", que es el acoplamiento con los núcleos de los ligantes. El acoplamiento superhiperfino con los núcleos de los ligantes se usa para medir la extensión de la deslocalización electrónica y la covalencia en los complejos metálicos. El espectro de EPR de una solución congelada de una sal de Cu(II) (d^9, un electrón desapareado) de la figura 6.15 ilustra los efectos tanto del **valor de *g* de anisotropía** como de la **estructura hiperfina**. El espectro de EPR es axial y muestra que el ambiente electrónico alrededor del Cu(II) difiere en una dirección ($g_{\parallel}$) relativa a las otras dos, y esta resonancia ($g_{\parallel}$) se halla sujeta a un acoplamiento hiperfino particularmente fuerte con el núcleo de cobre de $I = \frac{3}{2}$.

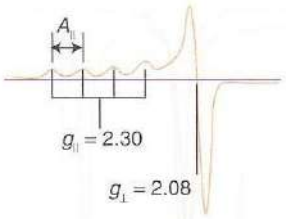


Figura 6.15 Espectro de EPR del Cu^{2+} (d^9, un electrón desapareado) en solución acuosa congelada. El ion Cu^{2+} distorsionado tetragonalmente muestra un espectro axialmente simétrico en el cual el acoplamiento hiperfino con el Cu ($I = \frac{3}{2}$, cuatro líneas hiperfinas) es claramente evidente para el componente $g_{\perp}$.

Ejemplo 6.3 Interpretación del acoplamiento superhiperfino

Con los datos proporcionados en la tabla 6.3 sugiera cómo podría cambiar su apariencia el espectro de EPR un complejo de Co(II) cuando un ligante OH^- individual es reemplazado por un ligante F^-.

Respuesta El flúor-19 (100% de abundancia) tiene un espín nuclear de $I = \frac{1}{2}$, mientras que el oxígeno-16 (cerca del 100%) tiene $I = 0$. En consecuencia, cualquier parte del espectro de EPR podría desdoblarse en dos líneas.

Autoevaluación 6.3 Prediga cómo podría demostrar que una señal de EPR que es característica de un material nuevo surge de posiciones ocupadas por tungsteno.

6.7 Espectroscopia Mössbauer

Punto clave: La espectroscopia Mössbauer se basa en la absorción resonante de radiación γ por los núcleos y aprovecha el hecho de que las energías nucleares son sensibles al ambiente electrónico.

El **efecto Mössbauer** es la emisión libre de retroceso de radiación γ por parte de un núcleo. Para entender lo que esto significa, consideremos un núcleo de ^{57}Co que decae por captura de electrones para producir un estado excitado del ^{57}Fe, denotado como $^{57}Fe^{**}$ (figura 6.16). Este núclido decae a otro estado excitado, denotado como $^{57}Fe^{*}$, que se ubica a 14.41 eV por arriba del estado basal y que emite rayos γ con esta misma energía conforme decae justamente a dicho estado basal. Si el núcleo emisor se hace retroceder a medida que emite el fotón de rayos γ, su frecuencia se verá desplazada por un efecto Doppler. El retroceso se evitará si se asegura que los núcleos de $^{57}Fe^{*}$ se encuentren sujetos en una red rígida, de modo que la radiación resultará altamente monocromática.

Si una muestra que contenga ^{57}Fe (el cual se halla presente con un 2% de abundancia natural) se coloca cerca de la fuente de ^{57}Co, podrá esperarse que el rayo γ monocromático y libre de retroceso emitido por el $^{57}Fe^{*}$ sea absorbido de manera resonante por los núcleos de ^{57}Fe. Esta absorción resonante sin embargo podría aún no tener lugar debido a que el ambiente electrónico del ^{57}Fe receptor es diferente del que exhibe el $^{57}Fe^{*}$ transmisor. Los dos podrán entrar en resonancia si se mueve al núcleo de destino en relación con el transmisor y, contando con el desplazamiento Doppler, se ajusta la frecuencia de absorción con la frecuencia transmitida, como se describe en la figura 6.16. Un **espectro Mössbauer** es una representación de los máximos de absorción resonante que ocurren conforme se modifica la velocidad de la muestra.

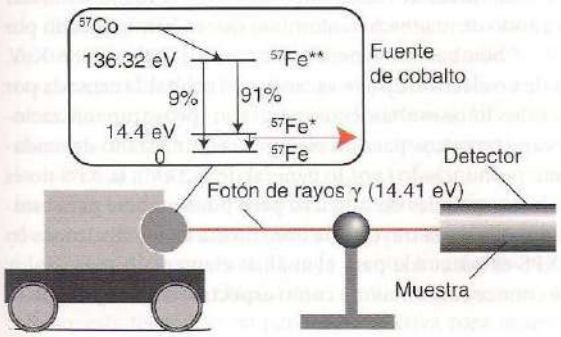


Figura 6.16 Disposición de un espectrómetro Mössbauer. La velocidad del transportador se ajusta hasta que el desplazamiento Doppler de la frecuencia de los rayos γ emitidos coincide con la correspondiente transición nuclear en la muestra. El recuadro muestra las transiciones nucleares responsables de la emisión de rayos γ.

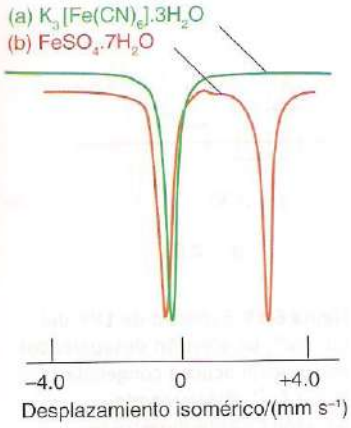


Figura 6.17 Espectros Mössbauer de muestras de Fe que muestran el desplazamiento isomérico y el acoplamiento cuadrupolar (a) en un ambiente altamente simétrico, y (b) un ambiente no simétrico, en el cual se observa el desdoblamiento cuadrupolar.

Es de esperar que el espectro Mössbauer de una muestra que contiene hierro consista de una sola señal debido a la absorción de radiación a la energía requerida (ΔE) para excitar el núcleo de su estado basal al estado excitado. La diferencia entre la ΔE de la muestra y la del ^{57}Fe metálico se denomina **desplazamiento isomérico** y se expresa en términos de la velocidad (del orden de mm s^{-1}) que se requiere para conseguir la resonancia mediante el desplazamiento Doppler. Resulta que el valor de ΔE depende de la densidad electrónica en el núcleo y aunque este efecto se debe principalmente a los electrones *s* (porque sus funciones de onda son diferentes de cero en el núcleo), el apantallamiento causa que ΔE sea también sensible a los electrones *p* y *d*. De esta manera, es posible distinguir los estados de oxidación como Fe(II), Fe(III) y Fe(IV), así como al enlace iónico y al covalente.

Aunque es una técnica más bien especializada, el elemento más adecuado para el estudio por medio de la espectroscopia Mössbauer es el hierro, que tiene gran importancia y es común en muestras minerales y biológicas, y para el cual otras técnicas son menos eficientes. La espectroscopia Mössbauer también se emplea para estudiar algunos otros núcleos, incluidos ^{119}Sn, ^{129}I y ^{197}Au. Como un núcleo ^{57}Fe* tiene $I = \frac{3}{2}$, éste posee un momento eléctrico cuadrupolar. Como resultado de ello y siempre que el ambiente del núcleo no sea isotrópico, el espectro de Mössbauer se desdoblará en dos líneas con separación ΔE_Q (figura 6.17). El desdoblamiento es una buena guía para el estado del Fe en proteínas y minerales, ya que depende del estado de oxidación y de la distribución de la densidad electrónica *d*.

Técnicas basadas en la ionización

Las técnicas de ionización miden las energías de productos, electrones o fragmentos moleculares generados cuando una muestra es ionizada mediante el bombardeo con radiación o partículas de alta energía.

6.8 *Espectroscopia fotoelectrónica*

Punto clave: La espectroscopia fotoelectrónica se usa para determinar las energías y el orden de los orbitales en moléculas y sólidos mediante el análisis de la energía cinética de los electrones (fotoelectrones) que son emitidos luego de hacer incidir la radiación.

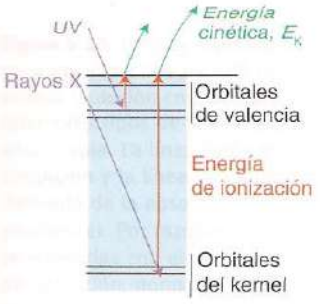


Figura 6.18 En la espectroscopia fotoelectrónica, la radiación electromagnética de alta energía (UV para la remoción de electrones de valencia y rayos X para los electrones del kernel) da lugar a que un electrón abandone su orbital, y la energía cinética del fotoelectrón será igual a la diferencia entre la energía de los fotones y la energía de ionización del electrón.

La base de la **espectroscopia fotoelectrónica** (PES) es la medición de la energía cinética de los electrones (fotoelectrones) emitidos por la ionización de una muestra que es irradiada con radiación monocromática de alta energía (figura 6.18). La energía cinética de los fotoelectrones, E_C, está relacionada con la energía de ionización (I) del electrón en sus orbitales originales mediante la relación

$$E_K = h\nu - I \qquad (6.8)$$

donde ν es la frecuencia de la radiación incidente. El **teorema de Koopmans** establece que la energía de ionización es igual al negativo de la energía del orbital, de modo que la determinación de la energía cinética de los fotoelectrones puede utilizarse para determinar la energía de los orbitales. El teorema asume que la energía involucrada en la reorganización electrónica después de la ionización es compensada por el aumento en la energía de repulsión electrón-electrón a medida que el orbital se contrae. Esta aproximación suele ser razonablemente válida.

Hay dos tipos principales de técnicas de ionización: la **espectroscopia fotoelectrónica de rayos X** (XPS) y la **espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta** (UPS). Aunque pueden obtenerse fuentes mucho más intensas si se usan líneas de haces sincrotrónicos, la fuente estándar de laboratorio para la XPS suele ser un ánodo de magnesio o aluminio que es bombardeado por un haz de electrones de alta energía. Este bombardeo genera radiación a 1.254 y 1.486 KeV, respectivamente, debida a la transición de un electrón 2*p* a la vacancia del orbital 1*s* causada por el bombardeo que expulsa un electrón. Estos fotones altamente energéticos provocan ionizaciones de los orbitales del kernel que son característicos para un elemento en un estado de oxidación. Como el ancho de línea es bastante pronunciado (por lo general de 1-2 eV), la XPS no es adecuada para examinar detalles finos de los orbitales de valencia, pero puede usarse para estudiar las estructuras de banda de los sólidos. Como la trayectoria libre media de los electrones en un sólido puede ser de sólo 1 nm, la XPS es adecuada para el análisis elemental superficial, y cuando se le aplica de esta manera se le conoce comúnmente como **espectroscopia electrónica para análisis químico** (ESCA).

La fuente para UPS por lo general es una lámpara de descarga de helio que emite radiación a 21.22 eV, conocida como radiación He(I), o a 40.8 eV, conocida como radiación He(II). Los anchos de banda son mucho más pequeños que los que se consiguen con rayos X, de modo que la resolución es mucho más grande. La técnica se utiliza para examinar los niveles de energía de capa de valencia, y la estructura fina vibracional que se revela suele proporcionar información importante sobre el carácter de enlace o de antienlace de los orbitales de los cuales se emiten los electrones (figura 6.19). Cuando el electrón es removido de un orbital de no enlace, se forma el producto en su estado basal y se observa una línea estrecha; sin embargo, cuando el electrón se retira de un orbital de antienlace, el ion resultante es generado en diferentes niveles vibracionales y se observa una extensa estructura fina. De manera similar, la remoción desde un orbital de enlace también da una progresión de niveles vibracionales. Los orbitales de enlace y de antienlace pueden distinguirse determinando si las frecuencias vibracionales en el ion resultante son más altas o más bajas que para la molécula original.

Otra ayuda útil es la comparación de intensidades fotoelectrónicas para una muestra irradiada con He(I) o He(II). La fuente de energía más alta excita preferentemente electrones asociados a los orbitales *d* o *f* y permite que esas contribuciones se distingan de los orbitales *s* y *p*, para los cuales He(I) causa intensidades más altas. El origen de este efecto se ubica en las diferencias en las secciones cruzadas de absorción (véase *Lecturas adicionales*).

Los fotoelectrones emitidos por un átomo particular pueden ser retrodispersados por los átomos adyacentes, y esto puede dar como resultado un patrón de interferencias que se detecta como variaciones periódicas en intensidad a energías situadas justo por encima del borde de absorción. En la **estructura fina de rayos X extendida** (EXAFS) estas variaciones se analizan para revelar la naturaleza de los átomos cercanos (con base en su densidad electrónica) y la distancia entre el átomo de destino y el átomo dispersante. Una ventaja de este método es que puede proporcionar distancias de enlace en muestras amorfas.

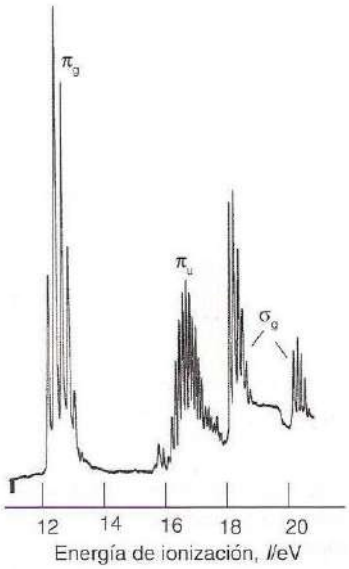


Figura 6.19 Espectros fotoelectrónicos de UV del O_2. La pérdida de un electrón del $2\sigma_g$ (véase el diagrama de energía de los niveles de los orbitales moleculares, figura 2.14) da lugar a dos bandas debido a que el electrón desapareado que permanece puede ser paralelo o antiparalelo a los dos electrones desapareados en los orbitales $1\pi_g$.

6.9 Espectrometría de masas

Punto clave: La espectrometría de masas es una técnica que permite determinar la masa de una molécula y de sus fragmentos.

La **espectrometría de masas** mide la relación masa/carga de los iones gaseosos. Los iones pueden tener carga positiva o negativa, y resulta normalmente trivial inferir la carga real en un ion y, por lo tanto, la masa de una especie.

La exactitud en la medición de la masa de los iones varía de acuerdo con el uso que se haga del espectrómetro. Si todo lo que se requiere es una medición poco refinada de la masa (por ejemplo dentro de $m/z \pm 1$), la resolución del espectrómetro de masas sólo necesita ser del orden de 1 parte en 10^4. En contraste, para determinar la masa de los átomos individuales de modo que pueda determinarse el defecto de masa, la exactitud debe aproximarse a una parte en 10^{10}. Con un espectrómetro de masas de esta resolución, las moléculas con la misma masa nominal como $^{12}C^{16}O$ (con m/z 27.9949) pueden distinguirse de las de $^{14}N_2$ (m/z 28.0061 u) y la composición elemental e isotópica de los iones de masa nominal menor a $m/z = 1\,000$ puede determinarse sin ambigüedades. Puede llevarse a cabo un experimento sencillo para determinar la masa de un electrón si se compara la masa de los iones Cl^- y Cl^+, ya que la diferencia de masa entre los dos iones será del doble de la masa del electrón.

(a) Ionización y métodos de detección

La principal dificultad técnica con la espectrometría de masas es convertir una muestra (a menudo líquida o sólida y normalmente sin carga) en iones gaseosos. Por lo general, se utiliza menos de un miligramo del compuesto. Se han desarrollado muchos sistemas experimentales diferentes para producir iones en fase gaseosa, todos ellos tendientes a fragmentar al compuesto de interés. La **ionización por impacto electrónico** (IE) se lleva a cabo a partir del bombardeo de una muestra con electrones de alta energía, lo que origina tanto su vaporización como su ionización; la desventaja radica en que IE tiende a inducir una considerable descomposición de las moléculas más grandes. El **bombardeo por átomos rápidos** (FAB) es similar a IE, pero el bombardeo de la muestra con átomos neutros rápidos es ahora lo que se usa para volatilizar y conseguir la ionización de la muestra; induce menos fragmentación que IE. La **desorción/ionización láser asistida por matriz** (MALDI) es similar a IE, pero se usa un pulso de láser corto con el mismo efecto; esta técnica es en particular efectiva para muestras de polímeros. En la **ionización por**

electroespray (ESI) se rocían en una cámara de vacío gotitas cargadas de solución donde la evaporación de disolventes da como resultado la generación de iones individualmente cargados; la espectrometría de masas ESI se está volviendo cada vez más popular y a menudo es el método de elección para compuestos iónicos en solución.

El método tradicional para la separación de los iones se basa en la aceleración de éstos con un campo eléctrico para deflexionarlos posteriormente con un campo magnético mientras se encuentran en movimiento; los iones con una relación de masa/carga más baja se deflectan más que los iones más pesados; por consiguiente, el barrido a través de un campo magnético permite detectar iones de diferente relación masa/carga (figura 6.20). En el espectrómetro de masas de **tiempo de vuelo** (TOF), los iones de una muestra son acelerados por un campo eléctrico durante un tiempo fijo y luego se les permite volar con libertad (figura 6.21). Como la fuerza en todos los iones de la misma carga es igual, los iones más ligeros se acelerarán a velocidades más altas que los iones más pesados y harán contacto más rápidamente con el detector. En un espectrómetro de masas de **resonancia ciclotrónica de iones** (ICR) —a menudo denotado como FTICR, debido a la transformada de Fourier— los iones se recolectan en una pequeña celda ciclotrónica dentro de un campo magnético fuerte, circulan alrededor del campo magnético y se comportan como una corriente eléctrica. Como una corriente acelerada genera radiación electromagnética, la señal producida por los iones puede detectarse y ser utilizada para establecer la relación masa/carga de los iones en movimiento.

(b) Interpretación

En la figura 6.22 se muestra un espectro de masas típico obtenido por uno de los métodos descritos líneas arriba. Para interpretar un espectro de masas siempre será útil identificar al pico

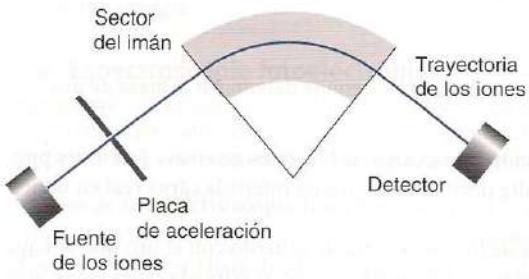
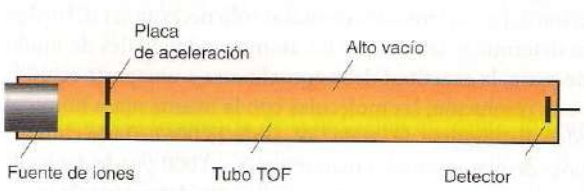


Figura 6.20 Espectrómetro de masas de sector magnético. Los fragmentos moleculares se deflectan de acuerdo con su relación de masa/carga, permitiendo que arriben ya separados al detector.

Figura 6.21 Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF). Los fragmentos moleculares son acelerados a diferentes velocidades por la diferencia de potencial y llegan en diferentes tiempos al detector.



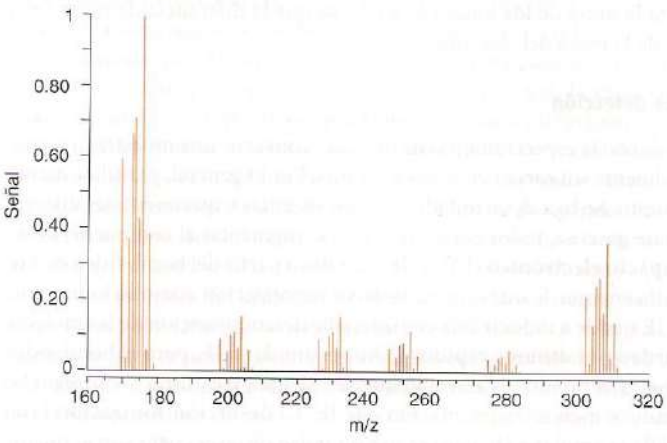


Figura 6.22 Espectro de masas del $Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_2PMe_3$.

correspondiente con el ion molecular, que posee una carga unitaria y en el que no se ha iniciado aún la fragmentación. En ocasiones se presenta un pico a la mitad de la masa molecular, el cual se asigna a un ion molecular con carga doble. Los picos de los iones con carga múltiple suelen ser fáciles de identificar porque la separación entre los picos de los diferentes isotopómeros ya no es de $m/z = 1$, sino de fracciones de una unidad de masa atómica; en un ion con carga doble los picos isotrópicos se encontrarán $\frac{1}{2}$ de m/z aparte, en un ion con carga triple estarán $\frac{1}{3}$ aparte, y así sucesivamente.

Además de indicar la masa de la molécula (y en consecuencia su masa molar) o de un ion bajo estudio, el espectro de masas también proporciona información acerca de las rutas o patrones de fragmentación de las moléculas. Esta información puede utilizarse para confirmar asignaciones estructurales; por ejemplo, los iones complejos a menudo pierden ligantes, y es posible identificar picos que representan al ion completo menos uno o más de los ligantes.

Cuando un elemento presente en la muestra tiene un cierto número de isótopos (por ejemplo, el cloro está constituido en un 75.5% por ^{35}Cl y en un 24.5% por ^{37}Cl), en vez de un solo pico que represente al ion estará presente un pico múltiple. Así, para una molécula que contenga un átomo de cloro, el espectro de masas exhibirá dos picos con una separación de $m/z = 2$ con una relación de intensidades de aproximadamente 3:1. Para elementos con una composición isotópica más compleja, se presentarán diferentes patrones de picos que podrán utilizarse para diagnosticar la presencia de elementos en compuestos de composición desconocida. Por ejemplo, un átomo de Hg tiene seis isótopos con abundancia significativa (figura 6.23). La proporción real de los isótopos de un elemento varía de acuerdo con la fuente geográfica de ese elemento y este aspecto sutil puede verse con facilidad con espectrómetros de masas de alta resolución. Por consiguiente, la determinación precisa de las proporciones de los isótopos dentro de una muestra puede utilizarse para establecer la fuente de una muestra.[3]

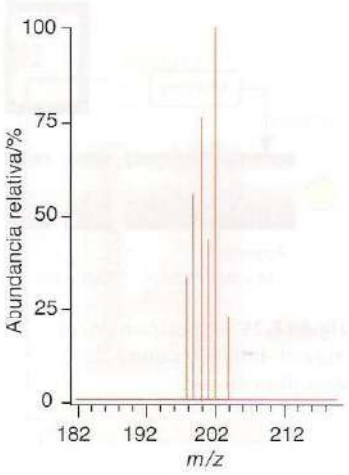


Figura 6.23 Espectro de masas de una muestra que contiene mercurio mostrando la composición isotópica de los átomos.

Ejemplo 6.4 Interpretación de un espectro de masas

La figura 6.22 muestra parte del espectro de masas de $Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_2PMe_3$. Asigne todos los picos principales.

Respuesta El complejo $Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_2PMe_3$ tiene una masa molecular de m/z 306, pero como el Mo posee un número grande de isótopos, no se ve un ion molecular simple. En vez de ello, se ven 10 picos centrados en m/z 306; el isótopo más abundante del Mo es el ^{98}Mo (24%) y el ion que contiene este isótopo tiene la intensidad más alta de los picos del ion molecular. Además de los picos que representan al ion molecular, se ven los picos a M^+-28, M^+-56, M^+-76, M^+-104, M^+-132, los cuales representan la pérdida de un ligante CO, dos CO, un PMe_3 y un CO, y un PMe_3 más dos CO, respectivamente, del compuesto original.

Autoevaluación 6.4 Explique por qué el espectro de masas del $ClBr_3$ (figura 6.24) consiste en cinco picos separados entre sí por 2 unidades de m/z.

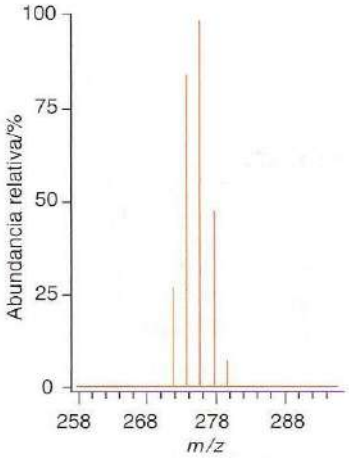


Figura 6.24 Espectro de masas del $ClBr_3$.

Análisis químico

Una de las aplicaciones clásicas de la química ha sido la determinación de la composición elemental de los compuestos. Las técnicas disponibles en la actualidad son muy complejas y en muchos casos automatizadas para lograr resultados rápidos y confiables. En esta sección estudiaremos técnicas térmicas que pueden utilizarse para seguir los cambios de fase de las sustancias sin cambio en la composición, así como procesos que generan cambios en la composición.

6.10 Espectroscopia de absorción atómica

Punto clave: Casi todos los elementos metálicos pueden determinarse en forma cuantitativa si se usan las propiedades de absorción de átomos.

Los principios de la espectroscopia de absorción atómica son similares a los de la espectroscopia UV-visible, excepto porque las especies absorbentes son átomos o iones libres. A diferencia de las moléculas, los átomos e iones no tienen energía rotacional o vibracional y las únicas transicio-

[3] *N. del R. T.*: Puede diferenciarse por ejemplo si una muestra de azúcar es de origen natural o si ha sido preparada por métodos puramente sintéticos.

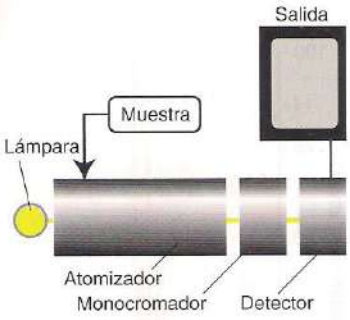


Figura 6.25 Disposición de un espectrofotómetro típico de absorción atómica.

nes que ocurren son entre los niveles de energía electrónica. Consecuentemente, los espectros de absorción atómica consisten en líneas muy bien definidas más que de las bandas anchas típicas de la espectroscopia molecular.

En la figura 6.25 se muestran los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra se expone a la radiación de una longitud de onda específica de una lámpara de "cátodo hueco" que consiste en un cátodo construido de un elemento particular y un ánodo de tungsteno en un tubo sellado llenado con neón. La energía de los fotones emitidos es exactamente la misma que puede ser absorbida por los átomos o iones no enlazados del mismo elemento. Se requiere una lámpara diferente por cada elemento que vaya a analizarse, aunque algunas pueden servir para analizar varios elementos a la vez.

Las principales diferencias en la instrumentación surgen de los distintos métodos utilizados para convertir el analito (la sustancia por analizar) en átomos o iones libres, no enlazados. En la **atomización a la flama,** la solución del analito se mezcla con el combustible en un nebulizador que crea un aerosol. El aerosol ingresa en el quemador, donde pasa a través de una flama de combustible oxidante. Las mezclas típicas de combustible oxidante son de acetileno-aire, que produce temperaturas de flama de hasta 2 500 K, y de acetileno-óxido nitroso, la cual alcanza temperaturas de hasta 3 000 K. Un tipo común de **atomizador electrotérmico** es el horno de grafito. Las temperaturas alcanzadas en el horno son comparables con las obtenidas en un atomizador de flama, pero los límites de detección pueden ser mil veces mejores. El aumento de sensibilidad se debe a su capacidad para generar átomos con rapidez y mantenerlos por más tiempo en la trayectoria óptica. Otra ventaja del horno de grafito es que pueden emplearse muestras sólidas. A continuación del atomizador se coloca un monocromador para aislar la longitud de onda deseada que pasará hacia el detector, ya que el proceso de ionización puede generar líneas espectrales de otros componentes del analito.

Casi todos los elementos metálicos pueden analizarse haciendo uso de la espectroscopia de absorción atómica, aunque no todos con alta sensibilidad (o lo que es lo mismo, con un límite de detección bajo, muy útil). Por ejemplo, el límite de detección para el cadmio en un ionizador de flama es de una parte por mil millones (1 ppb,[4] 1 en 10^9), mientras que para el mercurio es de sólo 500 partes por mil millones. Los límites de detección con el uso de un horno de grafito pueden ser tan bajos como 1 parte en 10^{15}. La determinación directa es posible para cualquier elemento para el cual estén disponibles fuentes de lámparas de cátodos huecos. Pueden determinarse otras especies mediante procedimientos indirectos; por ejemplo, el PO_4^{3-} reacciona con el MoO_4^{2-} en condiciones ácidas para formar $H_3P(Mo_3O_{10})_4$, el cual puede extraerse haciendo uso de un disolvente orgánico y analizarse para molibdeno. Por lo general, para analizar un elemento en particular se prepara un conjunto de estándares de calibración en una matriz similar a la de la muestra, y los estándares y la muestra se examinan en las mismas condiciones.

6.11 Análisis elemental

Punto clave: El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre de una muestra puede determinarse mediante descomposición a alta temperatura.

Los analizadores elementales convierten compuestos orgánicos en moléculas gaseosas por medio de la descomposición a alta temperatura. Al respecto existen instrumentos que permiten

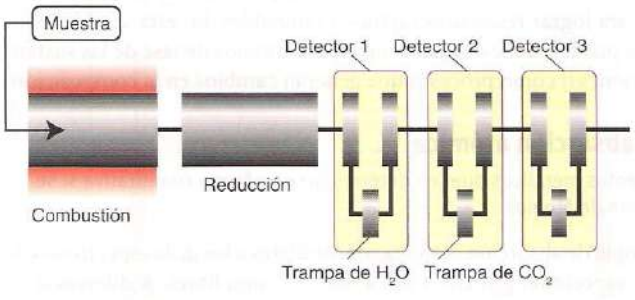


Figura 6.26 Disposición de instrumento utilizado para análisis de CHN.

[4] *N. del R. T.*: ppb corresponde a *parts per billion*. En el sistema inglés, un billón corresponde a mil millones.

analizar carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. En la figura 6.26 aparece la disposición de un instrumento que analiza carbono, hidrógeno y nitrógeno, en ocasiones llamado **análisis CHN**. La muestra se calienta a 900° C en oxígeno y se produce una mezcla de dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, nitrógeno y óxidos de nitrógeno. Una corriente de helio acarrea los productos hacia un horno de tubo a 750° C, donde el cobre reduce los óxidos de nitrógeno a nitrógeno y elimina el oxígeno. El óxido de cobre convierte el monóxido de carbono a dióxido de carbono. La mezcla resultante se analiza al hacerla pasar a través de una serie de tres detectores de conductividad térmica. El primer detector mide al hidrógeno eliminando el agua en una trampa; el segundo detector mide carbono y ahora es eliminado el dióxido de carbono gracias a otra trampa. El nitrógeno remanente se mide en el tercer detector. Los datos obtenidos con esta técnica se describen como porcentaje de masa de C, H y N.

El oxígeno puede analizarse si el tubo de reacción se reemplaza con un tubo de cuarzo lleno de carbono platinizado. Cuando los productos gaseosos son acarreados a través de este tubo, el oxígeno se convierte en monóxido de carbono, que a su vez es convertido en dióxido de carbono al hacerlo pasar sobre óxido de cobre caliente. El resto del procedimiento es igual que el descrito en líneas anteriores. El azufre puede medirse si la muestra se oxida en un tubo lleno de óxido de cobre; el agua se retira atrapándola en un tubo frío y el dióxido de azufre se determina en lo que normalmente es el detector de hidrógeno.

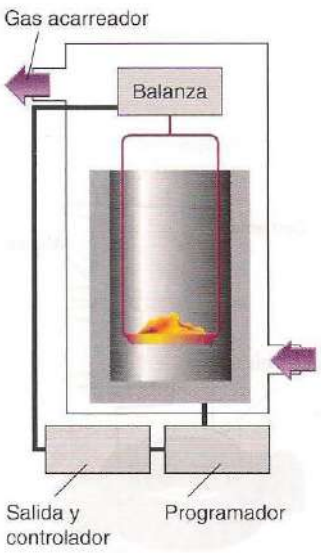


Figura 6.27 Analizador termogravimétrico: la masa de la muestra se monitorea conforme se eleva la temperatura.

6.12 Métodos térmicos

Puntos clave: En el análisis térmico diferencial la temperatura de la muestra se monitorea respecto a una muestra de referencia; en la calorimetría diferencial de barrido la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura durante el procedimiento.

Un **análisis térmico** es el análisis de los cambios en una propiedad de una muestra que se relacionan con los cambios impuestos en la temperatura. Por lo general, la muestra se encuentra en estado sólido y los cambios que se presentan durante el calentamiento incluyen a la fusión, las transiciones de fase, la sublimación y la descomposición.

El análisis del cambio en la masa de una muestra con el calor se conoce como **análisis termogravimétrico** (TGA). Las mediciones se llevan a cabo con una termobalanza, que consiste en una microbalanza electrónica, un horno de temperatura programable y un controlador, lo que permite calentar y pesar simultáneamente la muestra (figura 6.27). La muestra se pesa en un receptáculo de muestras y luego se suspende de una balanza dentro del horno. La temperatura de éste suele incrementarse en forma lineal, pero también pueden emplearse esquemas de calentamiento más complejos, como el calor isotérmico y los protocolos de enfriamiento. La balanza y el horno se sitúan dentro de un sistema cerrado, de modo que la atmósfera pueda controlarse; a su vez, la atmósfera utilizada puede ser inerte o reactiva, lo cual depende de la naturaleza de la investigación, y también puede ser estática o fluyente. Una atmósfera fluyente tiene la ventaja de desechar cualquier especie volátil o corrosiva generada y evita la condensación de los productos de la reacción. Asimismo, las especies pueden ser llevadas a alimentar a un espectrómetro de masas para poder ser identificadas.

El análisis termogravimétrico es más útil en procesos de desorción, descomposición, deshidratación y oxidación; por ejemplo, la curva termogravimétrica para el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ de la temperatura ambiente a 300° C muestra tres mesetas de pérdida de masa (figura 6.28) correspondientes a las tres etapas de deshidratación, formándose primero $CuSO_4 \cdot 4H_2O$, luego $CuSO_4 \cdot H_2O$ y por último $CuSO_4$.

El método térmico de análisis más utilizado es el **análisis térmico diferencial** (DTA). En esta técnica, la temperatura de la muestra se compara con la de un material de referencia sometiéndose ambas al mismo proceso de calentamiento. En un instrumento de DTA, la muestra y la referencia son dispuestas en contenedores de baja conductividad térmica que se colocarán dentro de las cavidades de un bloque del horno. La temperatura del horno aumenta linealmente y la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se grafica contra la temperatura del horno. Si tiene lugar un evento endotérmico en la muestra, la temperatura de ésta irá detrás de la correspondiente a la de la referencia y se observará un mínimo en la curva de DTA; pero si tiene lugar un evento exotérmico, la temperatura de la muestra excederá la de la referencia y se observará un máximo en la curva. El área bajo la endoterma o la exoterma está relacionada con la entalpía del evento térmico, ΔH. Las muestras de referencia comunes para el análisis de compuestos inorgánicos son alúmina, Al_2O_3 y carborundo, SiC.

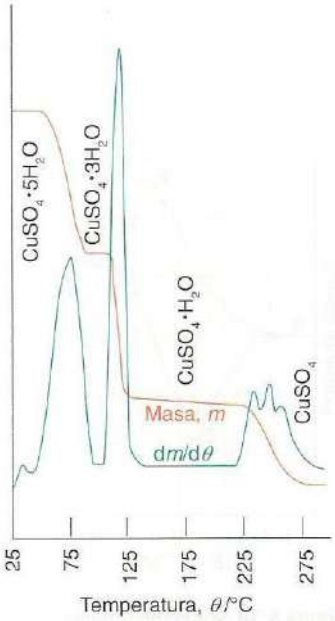


Figura 6.28 Curva termogravimétrica obtenida para el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ conforme la temperatura aumenta de 25°C a 300°C. La línea roja es la masa de la muestra y la verde es su primera derivada (la pendiente de la línea roja).

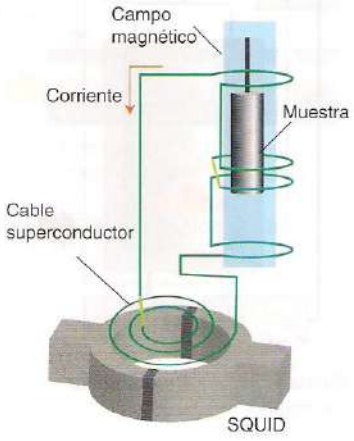


Figura 6.29 La susceptibilidad magnética de una muestra se mide con un SQUID: la muestra, que se expone a un campo magnético, se mueve a través de una espiral en pequeños incrementos, monitoreándose la diferencia de potencial a lo largo del SQUID.

Una técnica muy relacionada con el DTA es la **calorimetría diferencial de barrido** (DSC). En la DSC, la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura durante el proceso de calentamiento haciendo uso de fuentes de energía eléctrica separadas para los contenedores de muestra y referencia. Cualquier diferencia entre la corriente suministrada a la muestra y a la referencia se registra contra la temperatura del horno. Los eventos térmicos aparecen como desviaciones de la línea base de la DSC ya sea como endotermas o exotermas, lo cual depende de si debe suministrarse mayor o menor poder a la muestra en relación con la referencia. En la DSC, las reacciones endotérmicas suelen representarse como desviaciones positivas de la línea base correspondiente al incremento en la potencia suministrada a la muestra. Los eventos exotérmicos se representan como desviaciones negativas de la línea base.

La información obtenida del DTA y la DSC es muy similar; sin embargo, el DTA puede emplearse a temperaturas más altas y los datos cuantitativos obtenidos de la DSC son más confiables. Tanto el DTA como la DSC se usan con frecuencia para una comparación de "huellas digitales" de los resultados obtenidos para una muestra contra los de un material de referencia. También puede obtenerse información respecto a los cambios en la temperatura y en la entalpía para los eventos térmicos.

Magnetometría

Puntos clave: La magnetometría se utiliza para determinar la respuesta característica de una muestra a la aplicación de un campo magnético.

La forma clásica de monitorear las propiedades magnéticas de una muestra consiste en medir la atracción o repulsión hacia un campo magnético y en monitorear el cambio en el peso aparente de una muestra cuando el campo magnético se activa en una "balanza de Gouy". Ahora las mediciones se hacen con un **dispositivo superconductor de interferencia cuántica** (SQUID, figura 6.29). El SQUID toma ventaja de la cuantización del flujo magnético y de las propiedades de las espirales de corriente en superconductores que, como parte del circuito, incluyen una unión débilmente conductora por la que los electrones deben atravesar. La corriente que fluye por la espiral en un campo magnético se determina a partir del valor del flujo magnético y los SQUID pueden utilizarse así como magnetómetros muy sensibles.

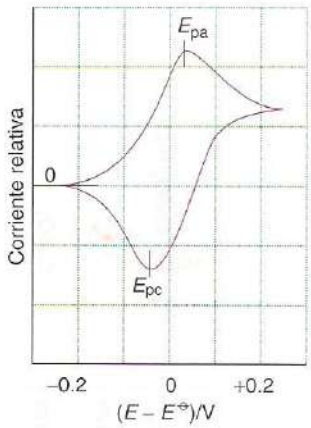


Figura 6.30 Voltamperograma cíclico para una especie electroactiva presente en solución como la forma reducida que exhibe una reacción reversible de un electrón en un electrodo. Los potenciales de pico E_{pa} y E_{pc} para la oxidación y la reducción, respectivamente, están separados por 0.06 V. El potencial de reducción es el promedio de E_{pa} y E_{pc}.

Técnicas electroquímicas

Punto clave: La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que mide las corrientes eléctricas debidas a la reducción y la oxidación de especies en solución que reaccionan con un electrodo.

Los potenciales de reducción y las rapideces y equilibrios acoplados de las reacciones redox se miden con un electrodo inmerso en una solución de la muestra. La **voltamperometría cíclica** es un método eficiente para estudiar las reacciones redox que una molécula puede experimentar y proporciona información directa acerca de los potenciales de reducción y de las estabilidades de los diferentes productos de oxidación o reducción. Las técnicas electroquímicas son muy utilizadas en la química inorgánica y la voltamperometría cíclica es un método particularmente útil, ya que monitorea la corriente que fluye entre los electrodos a medida que la diferencia de potencial se varía en forma cíclica. La voltamperometría cíclica permite al investigador obtener una noción cualitativa rápida acerca de las propiedades redox de un compuesto e información cuantitativa confiable sobre sus propiedades termodinámicas y cinéticas.

El "electrodo de trabajo", en el cual ocurre la reacción electroquímica de interés, suele construirse de platino, plata, oro o carbono. El electrodo de referencia normalmente es de plata o de cloruro de plata, mientras que el electrodo auxiliar por lo general es de platino. Para entender lo que ocurre con este método, considérese la pareja redox $[Fe(CN)_6]^{3-}$ / $[Fe(CN)_6]^{4-}$ donde en un principio sólo está presente la forma reducida (el complejo de Fe(II)) (figura 6.30). La concentración de especies electroactivas suele ser muy baja (menor a 0.001 M) y la solución contiene una concentración relativamente alta de un electrolito "soporte" inerte (en concentraciones mayores a 0.1 M) para proporcionar conductividad. La diferencia de potencial se aplica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y se barre hacia delante y hacia atrás entre dos límites de potencial, siguiendo una forma de onda triangular.

Cuando el potencial es bajo, no fluye corriente. A medida que se aproxima al potencial de reducción del par Fe(III)/Fe(II), el Fe(II) se oxida en el electrodo de trabajo y comienza a fluir una corriente. Esta corriente alcanza un pico que decrece en forma continua porque el Fe(II) se vuelve escaso cerca del electrodo (la solución no se agita) y sólo puede mantenerse con especies que se difunden desde regiones cada vez más lejanas en la solución. Luego de que se alcanza el límite potencial superior, el barrido de potencial se invierte. En un principio, el Fe(II) difundido hacia el electrodo continúa oxidándose pero al final la diferencia de potencial se vuelve lo suficientemente negativa como para reducir ahora al Fe(III) que se había formado; a su vez, la corriente alcanza un pico y luego decrece en forma gradual a cero a medida que se alcanza el límite de potencial inferior.

El promedio de los dos picos de potencial es una buena aproximación al potencial de reducción E en las condiciones prevalecientes (en general, E no es el potencial estándar porque suelen adoptarse condiciones no estándar). En el caso ideal, los picos de oxidación y de reducción tienen una magnitud similar y están separados por un pequeño incremento de potencial, que suele ser de $(59\ \text{mV})/v$ a 25° C, donde v es el número de electrones transferidos durante la reacción al electrodo. A este caso se le conoce como "electroquímica reversible", lo cual significa que la transferencia de electrones en el electrodo es lo suficientemente rápida como para que el equilibrio siempre se mantenga durante el barrido de potencial. En un caso así, el paso de corriente suele estar limitado por la difusión de especies electroactivas al electrodo.

Los procesos cinéticos lentos en el electrodo dan como resultado una gran separación de los picos de reducción y oxidación que se incrementa aumentando la rapidez del barrido. Esta separación surge porque se requiere un sobrepotencial (efectivamente una fuerza motriz) para superar las barreras de transferencia electrónica en cada dirección. Lo que es más, el máximo de la reducción o el de la oxidación en la parte inicial del proceso cíclico a menudo no es igualado por un pico correspondiente en la dirección inversa. Esta ausencia ocurre debido a que la especie que se genera inicialmente experimenta una reacción química adicional durante el ciclo y produce ya sea una especie con un potencial de reducción diferente o una que no es electroactiva en el intervalo del potencial barrido. Con frecuencia los químicos inorgánicos se refieren a este comportamiento como "irreversible". Una reacción electroquímica seguida por una reacción química se conoce como **proceso EC**. Por analogía, un **proceso CE** es una reacción en la cual la especie capaz de experimentar una reacción electroquímica (E) debe primero ser generada por una reacción química. Por consiguiente, para una molécula para la cual se sospecha que puede sufrir descomposición por oxidación, puede ser posible observar la especie inestable inicial formada por el proceso E siempre que la velocidad de barrido sea lo suficientemente rápida como para volver a reducirla antes de que experimente alguna otra reacción. Por ello, si se varía la rapidez del barrido, puede determinarse la cinética de la reacción química.

Técnicas computacionales

La computación ha probado ser una de las técnicas más importantes en química. El **modelado por computadora** es el uso de modelos numéricos para explorar las estructuras y las propiedades de las moléculas individuales y los materiales. Los métodos utilizados van desde tratamientos rigurosos y, por lo tanto, muy consumidores de tiempo, conocidos como métodos *ab initio* basados en la solución numérica de la ecuación de Schrödinger para el sistema, hasta las "técnicas semiempíricas", más rápidas y por lo mismo menos detalladas, la cuales hacen uso de funciones aproximadas o "efectivas" para describir las fuerzas entre las partículas.

6.13 Procedimientos

Punto clave: Los equipos de cómputo usan métodos *ab initio* o métodos semiempíricos, en los cuales se utilizan datos experimentales para parametrizar los cálculos.

Existen dos enfoques principales para resolver la ecuación de Schrödinger para moléculas poliatómicas y polielectrónicas. En los **métodos semiempíricos**, las integrales existentes en la solución formal de la ecuación de Schrödinger se igualan a los parámetros que se han elegido para conducir a un mejor ajuste para las cantidades experimentales, como las entalpías de formación. Dichos métodos son aplicables a una amplia variedad de moléculas con un número casi ilimitado de átomos y son muy populares. En los más fundamentales **métodos *ab initio*** se intenta calcular las estructuras a partir de los primeros principios, para lo cual se usan sólo los números

atómicos de los átomos presentes y su arreglo general en el espacio. Un enfoque así es intrínsecamente más confiable que un procedimiento semiempírico, aunque mucho más demandante en términos computacionales.

Ambos tipos de procedimiento suelen adoptar un procedimiento denominado **campo autoconsistente** (SCF), en el cual se refina sucesivamente una suposición inicial acerca de la composición de las combinaciones lineales de los orbitales atómicos hasta que la solución permanece sin cambios en un ciclo de cálculo. El tipo más común de cálculo *ab initio* se basa en el **método de Hartree-Fock**, en el cual la aproximación fundamental es aplicada a la repulsión electrón-electrón. Algunos métodos de corrección para la repulsión explícita electrón-electrón, referido como **problema de correlación**, son la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP*n*, donde *n* es el orden de la corrección), el método de enlace-valencia generalizado (GBV), el método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF), el método de interacción de configuración (CI) y la teoría de cluster acoplados (CC).

Hoy día una muy socorrida alternativa al método *ab initio* es la **teoría del funcional de la densidad** (TFD), en la cual la energía total se expresa en términos de la densidad electrónica total $\rho = |\psi|^2$ más que de la función de onda ψ por sí misma. Cuando la ecuación de Schrödinger se expresa en términos de ρ, se convierte en un conjunto de ecuaciones llamado **ecuaciones de Kohn-Sham**, que se resuelven de manera iterativa a partir de una estimación inicial y se continúa hasta que se vuelven autoconsistentes. La ventaja del enfoque DFT es que resulta menos demandante en términos computacionales, requiere menos tiempo de computadora y —en algunos casos, sobre todo en los complejos de los metales *d*— concuerda más con los valores experimentales que el obtenido por otros procedimientos.

Los **métodos semiempíricos** se inician en la misma forma general que los cálculos de Hartree-Fock, si bien dentro de este marco ciertas piezas de la información, como las integrales que representan la interacción entre dos electrones, son aproximadas por importación de datos empíricos o simplemente se ignoran. Para suavizar el efecto de estas aproximaciones, se ajustan los parámetros que representan otras integrales para obtener la mejor correspondencia con los datos experimentales. Los cálculos semiempíricos son mucho más rápidos que los *ab initio*; sin embargo, la calidad de los resultados depende en gran medida del uso de un conjunto razonable de parámetros experimentales que puedan transferirse de estructura a estructura. En consecuencia, los datos semiempíricos han tenido mucho éxito en química orgánica, con sólo unos cuantos tipos de elementos y de geometrías moleculares. Los métodos semiempíricos también han sido concebidos específicamente para describir a la química inorgánica.

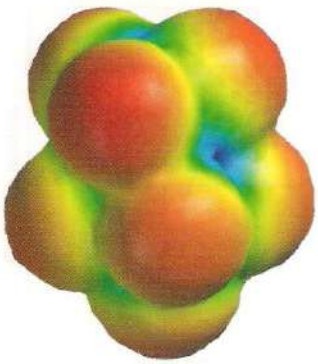


Figura 6.31 El resultado de los cálculos de la estructura electrónica de una molécula se transmite en una diversidad de formas. Aquí se muestra la superficie de potencial eléctrico del SF_5CF_3, una molécula que, según se ha observado, actúa como un gas de invernadero muy poderoso pero cuyo origen en la atmósfera es incierto. Las áreas rojas indican regiones de potencial negativo y regiones verdes de potencial positivo.

6.14 Representación de resultados y aplicaciones

Punto clave: Las técnicas gráficas se usan para exhibir diversos resultados de los cálculos y como un apoyo a la interpretación y el desarrollo de la comprensión de las propiedades moleculares.

El resultado en bruto de un cálculo de estructura molecular es una lista de los coeficientes de los orbitales atómicos en cada orbital molecular y las energías de estos últimos. La representación gráfica de un orbital molecular recurre a formas estilizadas para representar al conjunto base y luego adapta su tamaño para indicar el valor del coeficiente en la CLOA. Los diferentes signos de las funciones de onda suelen representarse con distintos colores. La densidad electrónica total en cualquier punto (la suma de los cuadrados de las funciones de onda evaluadas en ese punto) se representa por lo general con una **superficie de isodensidad**, una superficie de densidad electrónica total constante (figura 6.31). Un aspecto importante de una molécula además de su forma geométrica es la distribución de carga sobre su superficie. Un procedimiento común empieza con el cálculo de la carga eléctrica neta en cada punto de la superficie de isodensidad sustrayendo la carga debida a la densidad electrónica en un punto de la carga debido a los núcleos. Entonces se calcula la energía potencial de interacción entre cada carga en la superficie y una carga "de prueba" localizada lejos de la molécula. El resultado es una superficie de potencial electrostático (una "superficie elpot") en la cual el potencial positivo neto se muestra en un color y el potencial negativo neto en otro, con graduaciones intermedias de color.

El modelado por computadora se aplica a sólidos, así como a moléculas individuales y es útil para predecir el comportamiento de un material; por ejemplo, para indicar qué estructura cristalina para un compuesto está energéticamente más favorecida, para predecir cambios de fase, para calcular coeficientes de expansión térmica, para identificar sitios preferidos para iones dopantes y para calcular una trayectoria de difusión a través de una red. Sin embargo, vale la pena notar

que muy pocos aspectos de la química inorgánica pueden calcularse con exactitud, y aunque el modelado a través de un equipo de cómputo puede dar una noción muy útil de la química de los materiales, no nos encontramos aún en una etapa en la cual puedan usarse de manera confiable para predecir la estructura exacta o las propiedades de cualquier compuesto complejo.

LECTURAS ADICIONALES

A. K. Bridson, *Inorganic spectroscopic methods*. Oxford Science Publications (1998).

R. P. Wayne, *Chemical instrumentation*. Oxford Science Publications (1994).

D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principles of instrumental analysis*. Brooks Cole (1997).

R. S. Drago, *Physical methods in chemistry*. Saunders (1992).

E. I. Solomon y A B. P. Lever, *Inorganic electronic structure and spectroscopy*. Wiley-Interscience (1999).

J. R. Ferraro y K. Nakamoto, *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press (1994).

K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley-Interscience (1997).

J. K. M. Saunders y B. K. Hunter, *Modern NMR spectroscopy, a guide for chemists*. Oxford University Press (1993).

J. A. Iggo, *NMR spectroscopy in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1999).

J. W. Akitt y B. E. Mann, *NMR and chemistry*. Stanley Thornes, Cheltenham (2000).

M. E. Brown, *Introduction to thermal analysis*. Kluwer Academic Press (2001).

P. J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal Society of Chemistry (2002).

A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and approaches*. Wiley (2001).

O. Kahn, *Molecular magnetism*. VCH, Nueva York (1993).

EJERCICIOS

6.1 ¿Cómo determinaría cuándo la reacción de MgO y Al_2O_3 para producir $Mg_2Al_2O_4$ estaría completa?

6.2 La reacción de carbonato de sodio, óxido de boro y dióxido de silicio da un vidrio borosilicado. Explique por qué el patrón de difracción de polvos de este producto no muestra difracción máxima.

6.3 El tamaño mínimo del cristal que puede estudiarse típicamente con un difractómetro de cristales individuales de laboratorio es de $50 \times 50 \times 50$ μm. Se espera que el flujo de rayos X de una fuente sincrotrónica sea 10^6 veces la intensidad de una fuente de laboratorio. Calcule el tamaño mínimo de un cristal cúbico que podría estudiarse en un difractómetro usando esta fuente.

6.4 Calcule la longitud de onda asociada con un neutrón que se mueve a 2.20 km s^{-1}. ¿Es esta longitud de onda adecuada para estudios de difracción ($m_n = 1.675 \times 10^{-27}$ kg)?

6.5 Sugiera razones para el orden de frecuencias de alargamiento observadas para las especies diatómicas: $CN^- > CO > NO$.

6.6 Use los datos de la tabla 6.2 para estimar el número de onda del alargamiento O—O esperado para un compuesto que, según se cree, contiene la especie oxigenilo (O_2^+).

6.7 La figura 6.32 muestra el espectro fotoelectrónico de UV del NH_3. Explique por qué la banda a aproximadamente 11 eV muestra una progresión larga y claramente resuelta.

6.8 Explique por qué una banda Raman asignada al modo de alargamiento N—C simétrico en $N(CH_3)_3$ muestra un cambio a frecuencia más baja cuando ^{14}N es sustituido por ^{15}N pero no se observa tal cambio para el alargamiento simétrico N—Si en $N(SiH_3)_3$.

6.9 Explique por qué el espectro de RMN de ^{13}C de $Co_2(CO)_9$ muestra sólo un pico individual a temperatura ambiente.

6.10 Explique la observación de que el espectro de RMN de ^{19}F de XeF_5^- consiste en un pico central flanqueado simétricamente por dos

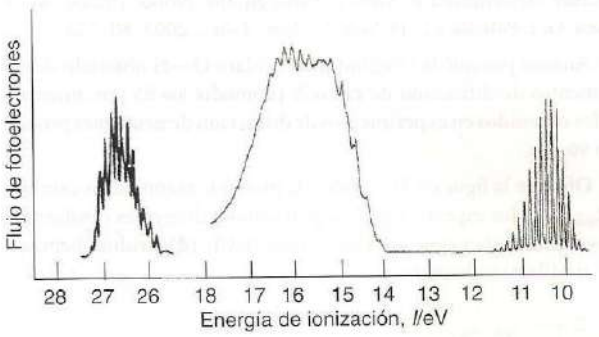


Figura 6.32

picos, cada uno de los cuales es de alrededor de un sexto de la intensidad del pico central.

6.11 Determine los valores de g del espectro de EPR mostrado en la figura 6.33, medido para una muestra congelada usando una frecuencia de microondas de 9.43 GHz.

6.12 ¿Qué técnica es sensible a los procesos más lentos, RMN o EPR?

6.13 Para una especie paramagnética de un compuesto de los metales d con un electrón desapareado, delinee la diferencia principal que esperaría ver entre un espectro EPR medido en solución acuosa a temperatura ambiente y el registrado para una solución congelada.

6.14 ¿Cómo determinaría si el compuesto $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ contiene sitios discretos de Fe(II) y Fe(III)?

6.15 Sugiera una razón por la cual no se observa el desdoblamiento cuadrupolar resuelto en el espectro Mössbauer de ^{121}Sb ($I = \frac{5}{2}$) para el SbF_5 sólido.

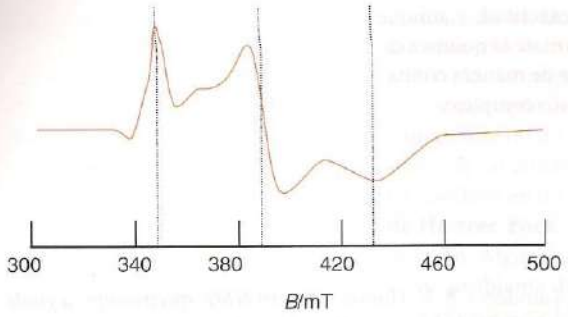


Figura 6.33

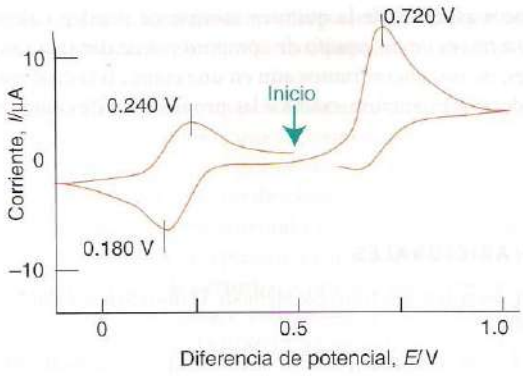


Figura 6.34

6.16 Explique por qué, aun cuando la masa atómica promedio de la plata es m/z 107.9, no se observa un pico a m/z 108 u en el espectro de masas de la plata pura. ¿Qué efecto tiene esta ausencia en los espectros de masa de los compuestos de plata?

6.17 ¿Qué picos deben esperarse en el espectro de masas del $Cr(C_6H_6)(CO)_3$?

6.18 Interprete el voltamperograma cíclico de la figura 6.34, que ha sido registrado para un complejo Fe(III) en solución acuosa.

6.19 Una sal de cobalto(II) se disolvió en agua y reaccionó con exceso de acetilacetona (1,2-pentanodiona, $CH_3COCHCOCH_3$) y peróxido de hidrógeno. Se formó un sólido verde que dio los siguientes resultados para el análisis elemental: C, 50.4%; H, 6.2%; Co, 16.5% (todo como masa). Determine la relación de cobalto a ion acetilacetonato en el producto.

PROBLEMAS

6.1 Discuta la importancia de la cristalografía de rayos X en la química inorgánica. Revise, por ejemplo: "The history of molecular structure determination viewed through the Nobel Prizes", W. P Jensen, G. J. Palenik e I.-H. Suh, *J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 753.

6.2 Analice por qué la longitud de un enlace O—H obtenido de experimentos de difracción de rayos X promedia los 85 pm, mientras que los obtenidos en experimentos de difracción de neutrones promedian 96 pm.

6.3 Observe la figura 6.35. Analice la probable razón de los cambios en $\lambda_{máx}$ para los espectros de I_2 registrados en diferentes disolventes: (a) heptano, (b) benceno, (c) éter dietílico/CCl_4, (d) piridina/heptano, y (e) trietilamina/heptano.

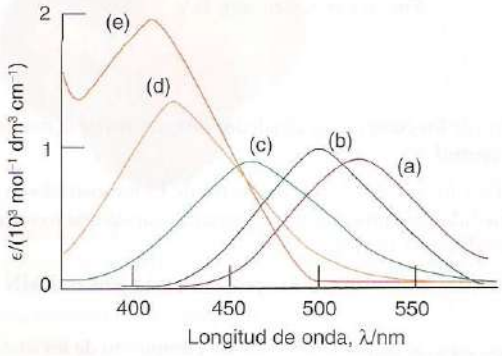


Figura 6.35

6.4 Analice cómo llevaría a cabo los análisis siguientes: (a) niveles de calcio en cereal para el desayuno, (b) mercurio en crustáceos, (c) número de ligantes orgánicos en un complejo de metales de transición, y (d) agua de cristalización en una sal inorgánica.

6.5 Redacte una revisión de las aplicaciones de los métodos térmicos de análisis en química inorgánica.

6.6 Discuta los retos implícitos en la realización de cada uno de los escenarios siguientes: (a) identificación de pigmentos inorgánicos en una pintura valiosa, (b) análisis de gases inorgánicos emanados de un volcán, y (c) determinación de contaminantes en el lecho marino.

6.7 ¿Cómo puede usarse una consideración de los desplazamientos químicos de ^{31}P y las constantes de acoplamiento ^1H para distinguir los isómeros del complejo octaédrico $[Rh(PMe_3)_3(CCR)_2(H)]$? (Consulte J. P. Rourke, G. Stringer, D. S.Yufit, J. A. K. Howard y T. B. Marder, *Organometallics*, 2002, **21**, 429).

6.8 Las técnicas de ionización en la espectrometría de masas con frecuencia inducen la fragmentación y otras reacciones indeseables; sin embargo, en ciertas circunstancias esas reacciones pueden ser útiles; usando fullerenos como ejemplo, analice este fenómeno (Consulte M. M. Boorum, Y. V Vasil'ev, T. Drewello y L. T. Scott, *Science*, 2001, **294**, 828.)

6.9 El contenido de hierro de una tableta de complemento alimenticio se determinó mediante el uso de espectrometría de absorción atómica. Una tableta (0.4878 g) se molió hasta dar un polvo fino, se disolvió en 0.1123 g en ácido sulfúrico diluido y se transfirió a un matraz volumétrico de 50 cm^3. Se tomó una alícuota de 10 cm^3 de esta solución y se llevó a 100 cm^3 en otro matraz volumétrico. Se preparó una serie de estándares que contenían 1.00, 3.00, 5.00, 7.00 y 10.0 ppm de hierro. Las absorciones de los estándares y la solución de la muestra se midieron en la longitud de onda de absorción de hierro:

Concentración/ppm	Absorbancia
1.00	0.095
3.00	0.265
5.00	0.450
7.00	0.632
10.0	0.910
Muestra	0.545

Calcule la masa de hierro en la tableta.

6.10 Una muestra de agua de un reservorio se analizó en cuanto a su contenido de cobre, a la vez que se filtró y se diluyó 10 veces con agua desionizada; además, se preparó un conjunto de estándares con concentraciones de cobre entre 100 y 500 ppm. Los estándares y la muestra se aspiraron en un espectrómetro de absorción atómica y la absorbancia se midió a la longitud de onda de absorción de cobre. Los resultados obtenidos se muestran en seguida. Calcule la concentración de cobre en el reservorio.

Concentración/ppm	Absorbancia
100	0.152
200	0.388
300	0.590
400	0.718
500	0.865
Muestra	0.751

6.11 Una muestra de la corriente de un arroyo se analizó en cuanto a sus niveles de fosfato. Se agregaron ácido clorhídrico diluido y un exceso de molibdato de sodio a una muestra de 50 cm^3 del arroyo. El ácido molibdofosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) que se formó fue extraído en dos porciones de 10 cm^3 de un disolvente orgánico. Se preparó un estándar de molibdeno con una concentración de 10 ppm en el mismo disolvente. El extracto combinado y el estándar se aspiraron en un espectrómetro de absorción atómica que se preparó para medir molibdeno. Los extractos dieron una absorbancia de 0.573 y el estándar dio una absorbancia de 0.222. Calcule la concentración de fosfato en el arroyo.

7 Simetría molecular

Introducción al análisis de la simetría

7.1 Operaciones de simetría y elementos de simetría

7.2 Grupos puntuales de las moléculas

Aplicaciones de la simetría

7.3 Moléculas polares

7.4 Moléculas quirales

La simetría de los orbitales

7.5 Descriptores de simetría y tablas de caracteres

7.6 Combinaciones lineales adaptadas por simetría

7.7 Construcción de orbitales moleculares

La simetría de las vibraciones moleculares

7.8 Consideraciones de simetría

Representaciones

7.9 Reducción de una representación

7.10 Operadores de proyección

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS
INFORMACIÓN ADICIONAL 7.1
REPRESENTACIONES MATRICIALES

La simetría gobierna las propiedades físicas y espectroscópicas de las moléculas y proporciona pistas acerca de cómo podrían estar ocurriendo las reacciones. En este capítulo estudiaremos algunas de las consecuencias de la simetría molecular y plantearemos los argumentos sistemáticos de la teoría de grupos. Asimismo, veremos que las consideraciones de simetría son esenciales para construir los orbitales moleculares y para analizar las vibraciones moleculares, además de que permite obtener información acerca de la estructura molecular y electrónica a partir de los datos espectroscópicos.

El tratamiento sistemático y matemático de la simetría se denomina **teoría de grupos.** La teoría de grupos es un tema vasto y poderoso, pero en esta etapa la utilizaremos sólo para clasificar a las moléculas en términos de sus propiedades de simetría, para la construcción de orbitales moleculares y para el análisis de las vibraciones moleculares y de las reglas de selección que rigen su excitación. También veremos que es posible llegar a algunas conclusiones generales acerca de las propiedades moleculares sin hacer absolutamente ningún cálculo.

Introducción al análisis de la simetría

Es por demás obvio que algunas moléculas son "más simétricas" que otras; sin embargo, nuestro propósito es definir las simetrías de las moléculas individuales con toda precisión y no sólo de manera intuitiva, proporcionando para ello un esquema para especificar y describir esas simetrías. En capítulos posteriores podrá verse claramente que el análisis de la simetría es una de las técnicas más influyentes en química y provee la base para determinar las estructuras y propiedades de materiales que contienen una cantidad casi infinita de unidades que repiten.

7.1 Operaciones de simetría y elementos de simetría

Puntos clave: Las operaciones de simetría son acciones que dejan a la molécula sin cambios en su apariencia; cada operación de simetría se asocia con un elemento de simetría.

Un concepto fundamental de la teoría de grupos es la **operación de simetría**, una acción como la rotación a través de cierto ángulo que deja la molécula en apariencia sin cambios. Un ejemplo es la rotación de 180° de una molécula de H_2O alrededor del bisector[1] del ángulo HOH (figura 7.1). Asociado con cada operación de simetría se encuentra un **elemento de simetría**, un punto, línea o plano con respecto al cual se realiza la operación de simetría. La tabla 7.1 ofrece una lista de las operaciones de simetría más importantes y sus elementos correspondientes. Todas estas operaciones dejan al menos un punto de la molécula sin mover, así como la rotación de una esfera deja su centro inamovible, y a todas ellas se les definirá como operaciones de **simetría de un grupo puntal.**

La **operación de identidad**, E, consiste en no hacerle nada a la molécula. Cada molécula posee al menos esta operación, y algunas de hecho sólo ésta, de modo que le necesitaremos si pretendemos clasificar a todas las moléculas de acuerdo con su simetría. La rotación de 180° de una molécula de H_2O alrededor de una línea que bisecta al ángulo HOH (como en la figura 7.1) es una operación de simetría, denotada como C_2. En general, una **rotación de orden** n será una operación de simetría si la molécula aparece sin cambios después de una rotación de $360°/n$. El

[1] *N. del R. T.*: El *bisector* es, en este caso, el eje que bisecta al ángulo de enlace HOH.

elemento de simetría correspondiente es una línea, el **eje de rotación** n, C_n, alrededor del cual se realiza la rotación. La molécula de NH_3 piramidal trigonal posee un **eje de rotación triple o de orden 3**, denotado como C_3, pero hay dos operaciones asociadas con este eje: una rotación de 120° en el sentido del giro de las manecillas del reloj, y la otra también de 120° en el sentido inverso (figura 7.2). Las dos operaciones se denotan como C_3 y C_3^2 (debido a que dos rotaciones sucesivas de 120° en el sentido del giro de las manecillas del reloj equivalen a una rotación de 120° en el sentido inverso), respectivamente.

Hay una sola operación de rotación asociada con un eje C_2 (como en el H_2O) porque las rotaciones de 180° en el sentido del giro de las manecillas del reloj e inversa son idénticas. La molécula plana cuadrada XeF_4 también posee ejes de rotación dobles o de orden 2 que son perpendiculares al eje C_4 cuádruple o de orden 4: un par C_2' pasa a través de cada unidad *trans*-FXeF y el otro par C_2'' pasa a través de los bisectores de los ángulos de FXeF (figura 7.3). Por convención, el eje rotacional de orden superior, denominado **eje principal**, define el eje z.

La reflexión de una molécula de H_2O en cualquiera de los dos planos mostrados en la figura 7.4 es una operación de simetría; el elemento de simetría correspondiente, el plano del reflejo, es un **plano especular**, σ. La molécula de H_2O posee dos planos especulares que se cruzan en el bisector del ángulo HOH. Debido a que los planos son "verticales" en el sentido de que contienen al eje rotacional de la molécula, se les asigna un subíndice v, como en σ_v y σ_v'. Una molécula de XeF_4 tiene un plano especular σ_h en el plano de la molécula. El subíndice h significa que el plano es "horizontal" en el sentido de que el eje de rotación principal (el de mayor orden) de la molécula es perpendicular a él. Esta molécula también tiene dos conjuntos más de dos

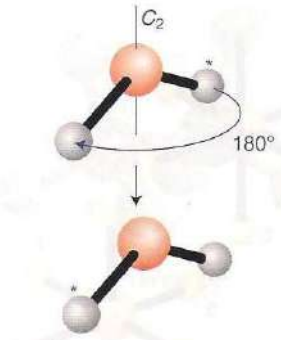


Figura 7.1 Una molécula de H_2O puede rotar en torno del bisector del ángulo de enlace HOH cualquier número de grados, pero sólo una rotación de 180° (la operación C_2) la deja sin cambios aparentes.

Tabla 7.1 Operaciones de simetría y elementos de simetría

Operación de simetría	Elemento de simetría	Símbolo
Identidad	"todo el espacio entero"	E
Rotación de $360°/n$	eje de simetría de orden n	C_n
Reflexión	plano especular	σ
Inversión	centro de inversión	i
Rotación de $360°/n$ seguida por una reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación	eje de rotación impropia de orden n*	Sn

* Note las equivalencias $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$.

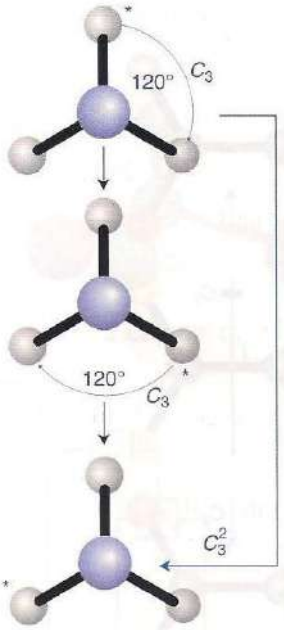


Figura 7.2 Rotación triple o de orden 3 y el correspondiente eje C_3 en el NH_3. Hay dos rotaciones asociadas con este eje: una de 120° (C_3) y otra de 240° (C_3^2).

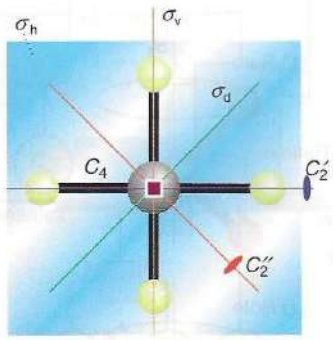


Figura 7.3 Algunos de los elementos de simetría de una molécula plana cuadrada, como XeF_4. Hay dos pares de ejes de rotación dobles o de orden 2 que son perpendiculares al eje C_4 principal. Un par (C_2') pasa a través de cada unidad *trans*-FXeF y el otro par (C_2'') pasa a través de los bisectores de los ángulos FXeF. El plano de reflexión horizontal σ_h está en el plano del papel y hay dos conjuntos de planos de reflexión verticales, σ_v y σ_d.

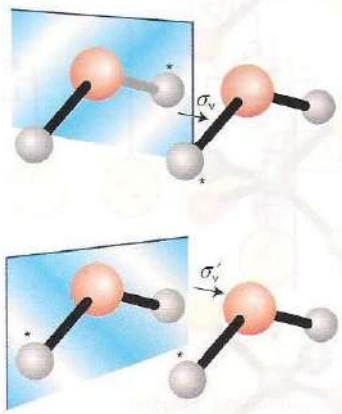


Figura 7.4 Los dos planos especulares verticales σ_v y σ_v' en el H_2O y las operaciones correspondientes. Ambos planos se cortan a través del eje C_2.

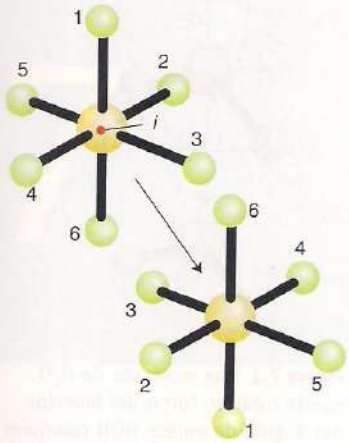


Figura 7.5 Operación de inversión y centro de inversión en el SF_6.

planos especulares que cruzan el eje cuádruple. Los elementos de simetría (y las operaciones asociadas) se denotan como σ_v para los planos que pasan a través de los átomos de F y de σ_d para los planos que bisectan el ángulo entre los átomos de F. La d denota "diedro" y significa que el plano bisecta el ángulo entre dos ejes C_2' (los ejes FXeF).

Para entender la **operación de inversión**, *i*, necesitamos imaginar que cada átomo es proyectado por una línea recta que pasa a través de un punto ubicado en el centro de la molécula y que también se encuentra proyectado en el otro lado a una distancia equivalente (figura 7.5). En una molécula octaédrica como el SF_6, con el punto en el centro de la molécula, hay pares diametralmente opuestos de átomos en los vértices de un octaedro que son intercambiables. El elemento de simetría, el punto a través del cual se hicieron las proyecciones, se denomina **centro de inversión**, *i*. Para el SF_6, el centro de inversión cae en el núcleo del átomo S; asimismo, la molécula de CO_2 posee un centro de inversión en el núcleo del C. No obstante, no necesita haber un átomo en el centro de la inversión: una molécula de N_2 tiene un centro de inversión a la mitad de la distancia entre los dos núcleos de nitrógeno. Una molécula de H_2O no posee un centro de inversión, como tampoco lo tienen las moléculas tetraédricas AB_4. Aunque una inversión y una rotación de orden 2 pueden tener a veces el mismo efecto (figura 7.6), éste no es un caso general y las dos operaciones deben de ser distinguidas.

Una **rotación impropia** consiste en rotar a una molécula un cierto número de grados en torno a un eje seguido de una reflexión en el plano perpendicular a ese eje (figura 7.7). La ilustración muestra la rotación impropia de una molécula de CH_4. En este caso, la operación consiste en una rotación de 90° alrededor de un eje que bisecta dos ángulos de enlace HCH, seguida de una reflexión a través de un plano perpendicular al eje de rotación. Ni la operación de 90° ni la reflexión por sí sola constituyen una operación de simetría para el CH_4, pero su efecto global combinado sí lo es. Una rotación impropia de orden 4 se denota como S_4. El elemento de simetría, el **eje de rotación impropia**, S_n (S_4 en el ejemplo), es la combinación correspondiente de un eje de rotación de orden *n* y un plano especular perpendicular.

Un eje S_1, que equivale a una rotación de 360° seguida de una reflexión en el plano perpendicular, es equivalente a una sola reflexión, de modo que S_1 y σ_h son lo mismo; el símbolo σ_h suele utilizarse en vez de S_1. De manera similar, un eje S_2, una rotación de 180° seguida de una reflexión en el plano perpendicular, es equivalente a una inversión, *i* (figura 7.8); el símbolo *i* se emplea en lugar de S_2.

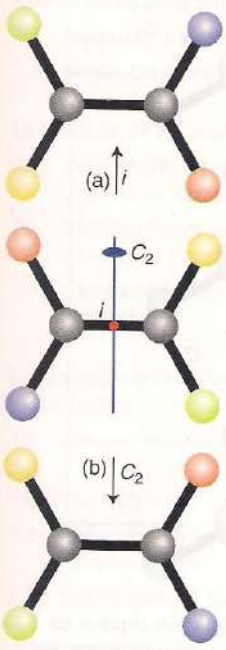


Figura 7.6 Debe ponerse atención para no confundir (a) una operación de inversión con (b) una rotación de orden 2. Aunque las dos operaciones a veces parecen tener el mismo efecto, en general éste no es el caso.

Figura 7.7 Eje de rotación impropia de orden 4 S_4 en la molécula de CH_4.

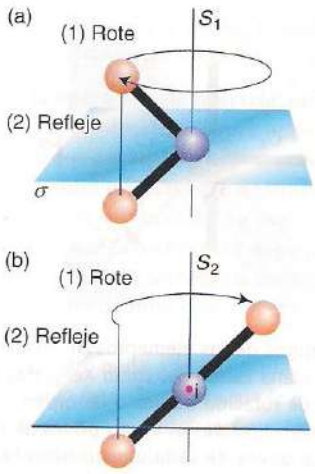


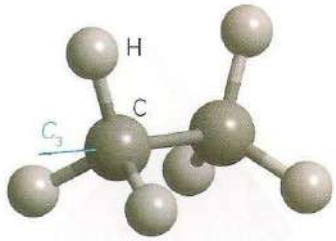
Figura 7.8 (a) Un eje S_1 es equivalente a un plano especular y (b) un eje S_2 es equivalente a un centro de inversión.

Ejemplo 7.1 Identificación de elementos de simetría

¿Qué elementos de simetría están presentes en las conformaciones (a) eclipsada[2] y (b) alternada o escalonada de una molécula de CH_3CH_3?

Respuesta La conformación eclipsada (**1**) tiene los elementos E, C_3, C_2, σ_h, σ_v, y S_3, en tanto que la conformación alternada (**2**) tiene los elementos E, C_3, C_2, σ_d, i, y S_6.

Autoevaluación 7.1 Trace el eje S_4 de un ion NH_4^+. ¿Cuántos de estos ejes posee el ion?

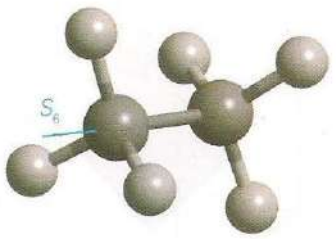


1 Un eje C_3

7.2 Grupos puntuales de moléculas

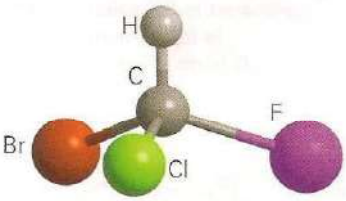
Punto clave: Para identificar el grupo puntual de una molécula se observan sus elementos de simetría y se comparan con los elementos que definen cada grupo.

Las propiedades de simetría de una molécula que dejan a un punto sin cambio definen su **grupo puntual** y constituyen la base para la clasificación de su simetría. Un grupo puntual es caracterizado por su **símbolo de Schoenflies**. Si una molécula únicamente posee al elemento identidad (CHBrClI es un ejemplo (3)), entonces la lista de sus elementos se reducirá a solamente E; así pues, si buscamos el grupo que sólo posee este elemento, podremos identificar a esta molécula como perteneciente al grupo C_1. La molécula de CH_2BrCl pertenece a un grupo un tanto más rico: ésta posee los elementos E (todos los grupos tienen ese elemento) y un plano especular, razón por la cual pertenece al grupo C_s. Puede seguirse este procedimiento para asignar las moléculas al grupo al que pertenecen en función de los elementos de simetría que poseen. Por ejemplo, moléculas tan diversas como H_2O, SO_2 y (si ignoramos los átomos de H) *cis*-$[CrCl_2(NH_3)_4]+$ pertenecen todas al grupo puntual C_{2v}.



2 Un eje S_6

Para asignar el grupo puntual a una molécula se requiere de identificar a sus elementos de simetría y luego remitirse a la tabla 7.2. En la práctica, la forma de las estructuras ilustradas en esta tabla proporciona una buena idea para identificar el grupo al cual pertenece la molécula, por lo menos en casos sencillos. También puede utilizarse el árbol de decisiones de la figura 7.9 para asignar los grupos puntuales más comunes de manera sistemática respondiendo a las preguntas en cada sitio de decisión.



3 CHBrClF, C_1

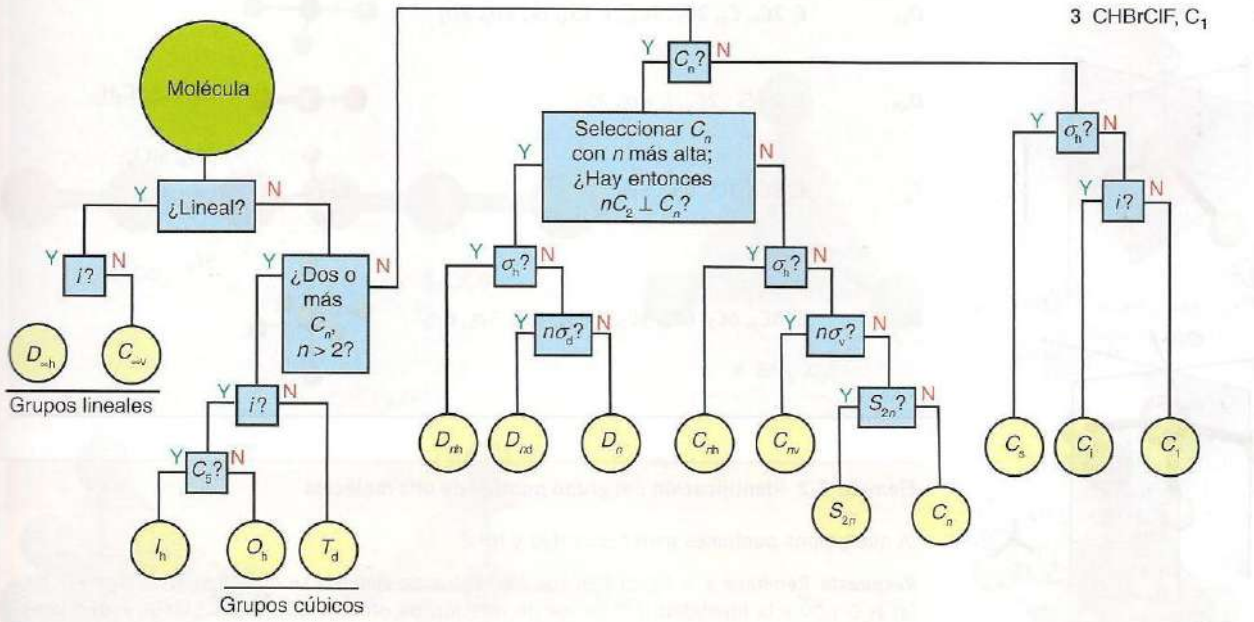
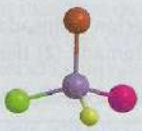
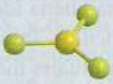
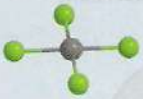


Figura 7.9 Árbol de decisiones para identificar el grupo puntual de una molécula. Los símbolos en cada punto se refieren a los elementos de simetría (no a las operaciones correspondientes).

[2] *N. del R. T.*: En el análisis conformacional de los alcanos (como en este caso el CH_3CH_3), los químicos orgánicos no suelen considerar a la conformación eclipsada como tal, sino solamente como un estado de transición entre dos conformaciones alternadas.

Tabla 7.2 Composición de algunos grupos comunes

Grupo puntual	Elementos de simetría	Forma	Ejemplos
C_1	E		SiClBrF
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$		H_2O, SO_2Cl_2
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		NH_3, PCl_3, $POCl_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, 2C_\phi, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$		N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h\, 2S_3, 3\sigma_v$		BF_3, PCl_5
D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF_4, *trans*-$[MA_4B_2]$
$D_{\infty h}$	$E, 2\infty C_2', 2C_\phi, i, \infty\sigma_v, 2S_\phi$		H_2, CO_2, C_2H_2
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$		CH_4, $SiCl_4$
O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$		SF_6

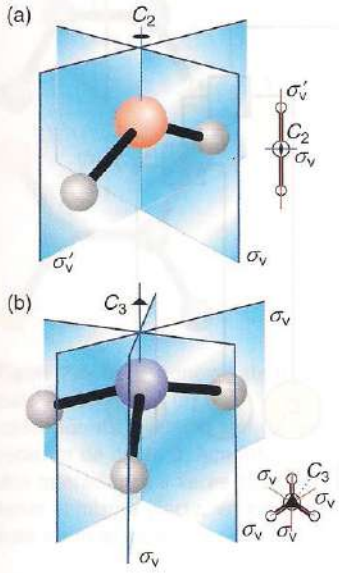


Figura 7.10 Elementos de simetría de: (a) H_2O y (b) NH_3. Los diagramas a la derecha describen la perspectiva de cada molécula desde arriba y resumen a los de la izquierda.

Ejemplo 7.2 Identificación del grupo puntual de una molécula

¿A qué grupos puntuales pertenecen H_2O y NH_3?

Respuesta Remítase a la figura 7.9. Los elementos de simetría se muestran en la figura 7.10. (a) H_2O posee la identidad (E), un eje de rotación de orden 2 (C_2) y dos planos especulares verticales (σ_v y σ_v'). Este conjunto de elementos (E, C_2, σ_v, σ_v') corresponde con el grupo C_{2v}. (b) NH_3 posee la identidad (E), un eje de orden 3 (C_3) y tres planos especulares verticales ($3\sigma_v$). El conjunto de elementos (E, C_3, $3\sigma_v$) es consistente con el grupo puntual como C_{3v}.

Autoevaluación 7.2 Identifique los grupos puntuales de (a) una molécula plana trigonal y (b) el ion tetraédrico SO_4^{2-}.

Resulta muy útil reconocer de inmediato los grupos puntuales de las moléculas comunes. Las moléculas lineales con un centro de simetría, como H_2, CO_2 (4), y HC≡CH pertenecen al grupo $D_{\infty h}$. Una molécula que es lineal pero que carece de centro de simetría, como HCl, OCS (5), y NNO pertenece a $C_{\infty v}$. Las moléculas tetraédricas (T_d) y octaédricas (O_h) tienen más de un eje de simetría principal (figura 7.11): una molécula de CH_4 tetraédrica, por ejemplo, tiene cuatro ejes C_3, uno a lo largo de cada enlace CH. Los grupos puntuales O_h y T_d se conocen como **grupos cúbicos** porque están estrechamente relacionados con la simetría de un cubo. Un grupo muy relacionado, el **grupo icosaédrico**, I_h, característico del icosaedro, tiene 12 ejes de orden 5 (figura 7.12). El grupo icosaédrico es importante para los compuestos de boro y para la molécula de fulereno C_{60}.

La distribución de moléculas entre los diversos grupos puntuales es muy desigual. Algunos de los grupos más comunes para las moléculas son los de baja simetría C_1 y C_s, aquellos para ciertas otras moléculas polares como C_{2v} (en SO_2) y C_{3v} (en NH_3), y los altamente simétricos grupos tetraédrico y octaédrico. Hay muchas moléculas lineales que pertenecen a los grupos $C_{\infty v}$ (HCl, OCS) y $D_{\infty h}$ (Cl_2 y CO_2), y un número considerable de ejemplos de estructuras planas trigonales D_{3h} (como BF_3 (6)), trigonales piramidales (como PCl_5 (7), que son D_{3h}) y planas cuadradas (D_{4h} (8)). Las así llamadas moléculas "octaédricas" con dos sustituyentes idénticos opuestos entre sí, como en (9), también son D_{4h}. Este último ejemplo muestra que la clasificación de grupos puntuales de una molécula es más precisa que el uso informal de los términos "octaédrico" y "tetraédrico", que indican una geometría molecular. Por ejemplo, una molécula podrá denominarse octaédrica (es decir, que tiene una geometría octaédrica) incluso si posee seis grupos diferentes unidos al átomo central. Sin embargo, la "molécula octaédrica" pertenecerá al grupo puntual O_h sólo si sus seis ligantes y las longitudes de sus enlaces al átomo central son idénticos y todos los ángulos de enlace son de 90°.

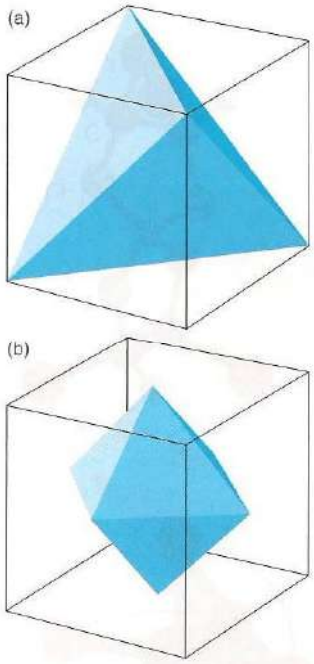


Figura 7.11 Formas que tienen simetría cúbica: (a) el tetraedro, grupo puntual T_d; (b) el octaedro, grupo puntual O_h.

Aplicaciones de la simetría

Algunas aplicaciones importantes de la simetría en la química inorgánica incluyen la construcción y clasificación de los orbitales moleculares y la interpretación de los datos espectroscópicos para determinar la estructura; sin embargo, hay varias aplicaciones más sencillas, una de las cuales hace uso de la teoría de grupos para decidir si una molécula es polar o quiral. En muchos

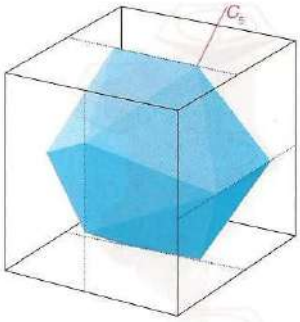
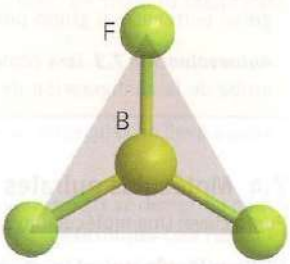


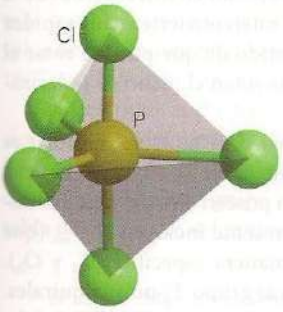
Figura 7.12 Icosaedro regular, grupo puntual I_h y su relación con un cubo.

4 CO_2

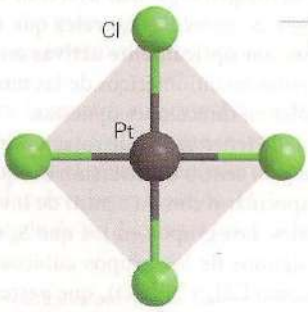
5 OCS



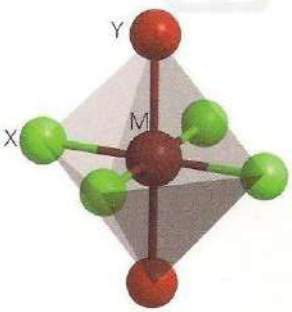
6 BF_3, D_{3h}



7 PCl_5, D_{3h}



8 $[PtCl_4]^{2-}$, D_{4h}



9 $[MX_4Y_2]$, D_{4h}

casos la respuesta puede ser obvia y no precisamos de recurrir a la teoría de grupos; no obstante, éste no es siempre el caso, y los siguientes ejemplos ilustran la estrategia que puede seguirse cuando el resultado no es obvio.

7.3 Moléculas polares

Punto clave: Una molécula no podrá ser polar si pertenece a un grupo que incluya un centro de inversión, a cualquiera de los grupos *D* y sus derivados, a los grupos cúbicos (*T*, *O*), al grupo icosaédrico (*I*) y a sus modificaciones.

Una **molécula polar** es aquella que tiene un momento dipolar eléctrico permanente. Una molécula no podrá ser polar si tiene un centro de inversión. La inversión implica que una molécula tiene distribuciones de carga que se corresponden en todos los puntos diametralmente opuestos alrededor de un centro, lo cual elimina la posibilidad de que exista un momento dipolar. Por la misma razón, un momento dipolar no puede dirigirse de manera perpendicular a cualquier plano especular o eje de rotación que la molécula posea, debido a que un plano especular demanda que haya átomos idénticos a ambos lados del plano, de modo que no puede haber un momento dipolar que atraviese el plano. De manera similar, un eje de simetría implica la presencia de átomos idénticos en aquellos puntos relacionados por la rotación correspondiente, lo cual elimina aquí tambien la posibilidad de que exista un momento dipolar, en este caso perpendicular al eje.

En resumen:

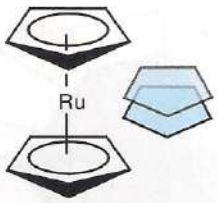
1 Una molécula no podrá ser polar si tiene un centro de inversión.
2 Una molécula no puede tener un momento dipolar dirigido perpendicularmente a cualquiera de los planos especulares.
3 Una molécula no puede tener un momento dipolar perpendicular a cualquiera de sus ejes de rotación.

Ejemplo 7.3 Cómo juzgar si una molécula puede ser polar

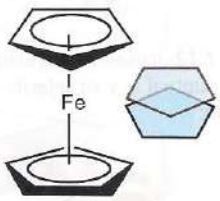
La molécula de rutenoceno (**10**) es un prisma pentagonal con el átomo de Ru emparedado entre dos anillos de C_5H_5. ¿Podrá ser polar?

Respuesta Debemos decidir si el grupo puntual es *D* o cúbico, debido a que en ningún caso podrá tener un dipolo eléctrico permanente. Como se aprecia en la figura 7.9, un prisma pentagonal pertenece al grupo puntual D_{5h}; por lo tanto, la molécula debe ser no polar.

Autoevaluación 7.3 Una conformación de la molécula de ferroceno que se ubica a 4 kJ mol^{-1} por arriba de la configuración de energía más baja es un antiprisma pentagonal (**11**). ¿Será polar?



10



11

7.4 Moléculas quirales

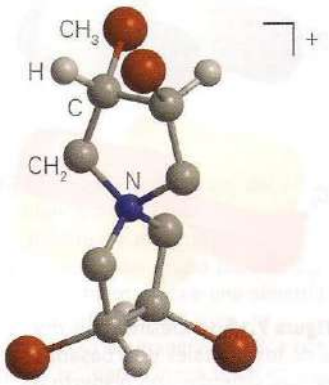
Punto clave: Una molécula no podrá ser quiral si posee un eje de rotación impropia (S_n).

Una **molécula quiral** (proveniente del término griego que significa "mano") es aquella que no puede superponerse a su propia imagen de espejo. Una mano real es quiral en el sentido de que la imagen especular de una mano izquierda es una mano derecha, y ambas no pueden superponerse. Una molécula quiral y su imagen especular asociada se denominan **enantiómeros** (de la palabra griega para "ambos"). Las moléculas quirales que no se interconvierten con rapidez entre sus formas enantiómeras son **ópticamente activas** en el sentido de que pueden rotar el plano de luz polarizada. Los pares enantioméricos de las moléculas rotan el plano de polarización de luz en cantidades iguales en direcciones opuestas.

Una molécula quiral no puede tener un eje de rotación impropia, S_n. Un plano especular es un eje S_1 de rotación impropia y un centro de inversión es equivalente al eje S_2; en consecuencia, las moléculas con un plano especular o con un centro de inversión poseen ejes de rotación impropia y no pueden ser quirales. Los grupos en los que S_n está presente incluyen al D_{nh} (que comprende al S_n), al D_{nd} y algunos de los grupos cúbicos (de manera específica, T_d y O_h). Por consiguiente, moléculas como CH_4 y $Ni(CO)_4$ que pertenecen al grupo T_d no son quirales. El que un átomo de carbono "tetraédrico" lleve a la actividad óptica (como en CHClFBr) debe servir como otro recordatorio de que la teoría de grupos es más estricta en su terminología que

la conversación informal. De esta manera, CHBrClF (**3**) pertenece al grupo C_1, no al grupo T_d, y tiene geometría tetraédrica pero no simetría tetraédrica.[3]

Cuando se juzga la quiralidad, es importante estar alerta a los ejes de rotación impropia que podrían no ser evidentes de inmediato. Las moléculas sin un centro de inversión ni un plano especular (y por lo tanto sin ejes S_1 o S_2) suelen ser quirales, pero es importante verificar que no esté presente un eje de rotación impropia de orden superior. Por ejemplo, el ion amonio cuaternario (**12**) no posee un plano especular (S_1) ni un centro de inversión (S_2), pero sí un eje S_4 y, por eso mismo, no es quiral.



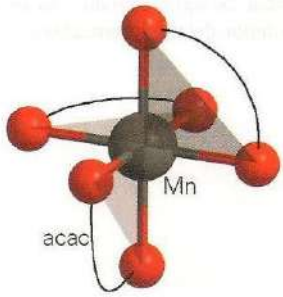
12

Ejemplo 7.4 Cómo saber si una molécula es quiral

El complejo $[Mn(acac)_3]$, donde acac denota el ligante acetilacetonato ($CH_3COCHCOCH_3^-$), tiene la estructura mostrada como (**13**). ¿Será quiral?

Respuesta Comenzaremos por identificar el grupo puntual. El diagrama de la figura 7.9 muestra que el ion pertenece al grupo puntual D_3, consistente en los elementos (E, C_3, $3C_2$) y, por consiguiente, no contiene un eje de rotación impropia ya sea explícitamente o en una forma disfrazada. El ion complejo es quiral y, por lo mismo, debido a que es de larga vida, ópticamente activo.

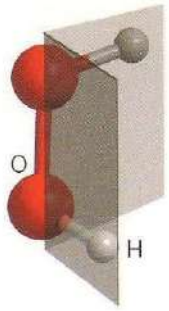
Autoevaluación 7.4 ¿Es quiral la conformación de H_2O_2 mostrada en (**14**)? La molécula puede usualmente rotar con libertad alrededor del enlace O—O; comente acerca de la posibilidad de observar H_2O_2 ópticamente activa.



13 $[Mn(acac)_3]$

Simetría de orbitales

Ahora se verá con mayor detalle el significado de las asignaciones dadas a los orbitales moleculares que se plantearon en las secciones 2.8 y 2.9 y obtendremos un mayor conocimiento de su construcción. En esta etapa, el análisis continuará siendo informal e ilustrativo; el propósito será brindar una introducción elemental a la teoría de grupos, pero no los detalles de los cálculos implicados: éstos pueden encontrarse en las secciones 7.9 y 7.10 y con mayor detalle en la *Información adicional* 7.1 al final del capítulo. El objetivo específico aquí es mostrar cómo se identifica el descriptor de simetría de un orbital a partir de una representación como las del *Apéndice* 4 y, a la inversa, valorar el significado de un descriptor de simetría. Los argumentos planteados más adelante en este libro se basan simplemente en "leer" de manera cualitativa los diagramas de orbitales moleculares.



14 H_2O_2

7.5 Descriptores de simetría y tablas de caracteres

Punto clave: El análisis sistemático de las propiedades de simetría de las moléculas se lleva a cabo mediante el uso de las tablas de caracteres.

Los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas y lineales poliatómicas se designan como σ, π, etc. Estos descriptores hacen referencia a la simetría que exhiben los orbitales con respecto a la rotación de la molécula en torno a su eje principal, el cual en estos casos corresponde con el internuclear. Estos mismos descriptores pueden utilizarse para especificar orbitales en moléculas poliatómicas no lineales tomando en cuenta la simetría local con respecto al eje de un determinado enlace, de modo que puede hablarse, por ejemplo, de orbitales σ y π en una molécula más compleja como la de benceno. Así pues, un orbital σ no cambiará de signo sea cual sea el valor de la rotación alrededor de un eje internuclear; un orbital π cambiará de signo cuando rote 180°, etc. (figura 7.13).

Los descriptores σ y π se basan en la simetría rotacional de orbitales respecto a un eje internuclear. Los descriptores más elaborados a, a_1, e, e_g, etc., que se usan para clasificar orbitales moleculares en moléculas no lineales, se basan en el comportamiento de los orbitales bajo todas las operaciones de simetría del grupo puntual molecular en cuestión. El descriptor se asigna consultando la **tabla de caracteres** del grupo, un listado de los diferentes tipos de simetría posible en un grupo.

[3] *N. del R.T.*: Más aún, el carbono —o cualquier otro átomo bajo estas mismas condiciones geométricas— *no es quiral*, lo que es quiral es la molécula y el carbono se está limitando a ocupar un sitio dentro de la estructura que se denomina *centro estereogénico*.

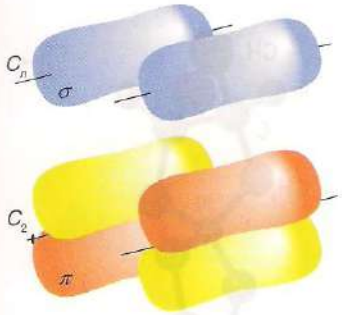


Figura 7.13 La clasificación σ y π de los orbitales está basada en sus simetrías con respecto a la rotación en torno a un eje; un orbital σ permanece sin cambio ante cualquier rotación; un orbital π cambia de signo cuando rota 180° alrededor del eje internuclear.

La estructura de una tabla de caracteres típica se muestra en la tabla 7.3. Los datos en la parte principal de la tabla se denominan **caracteres**, χ (chi). Cada carácter muestra la manera en la que se ve afectado un objeto o una función matemática —como un orbital atómico— por una operación de simetría correspondiente del grupo (como se explica de manera más formal en la *Información adicional* 7.1). Por ejemplo, un "1" indica que este objeto o función permanece sin cambio, un "−1" que cambia de signo, y un "0" que la función experimenta un cambio más complicado. En ciertas tablas aparecen números como "2" y "3" como caracteres: este rasgo se explica más adelante. La **clase** de una operación es un agrupamiento específico de operaciones de simetría del mismo tipo general: las dos rotaciones de orden 3 (en el sentido del giro de las manecillas del reloj y a la inversa) alrededor de un eje forman una clase; las reflexiones en un plano especular forman otro, etc. Cada renglón de caracteres está asociado a una **representación irreducible** particular del grupo, que tiene un significado técnico en la teoría de grupos pero, hablando en términos más generales, se trata de un tipo fundamental de simetría en el grupo (como σ y π para las moléculas lineales). El descriptor de la primera columna es la **especie de simetría** (en esencia, una asignación como σ y π) de esa representación irreducible. Las dos columnas de la derecha contienen ejemplos de funciones que exhiben las características de esa especie de simetría. La tercera columna contiene funciones definidas por un eje sencillo, tales como traslaciones u orbitales p (x,y,z) o rotaciones (R_x,R_y,R_z), y la cuarta columna contiene funciones cuadráticas como los orbitales d $(xy$, etc.). En el *Apéndice* 3 se presentan las tablas de caracteres para una algunos de los grupos puntuales comunes.

Como ejemplo, en la tabla 7.4 podemos apreciar el aspecto de la tabla de caracteres del grupo C_{2v}, mientras que en la figura 7.10a se muestran los correspondientes elementos de simetría para la molécula de H_2O (que pertenece a este grupo). Las operaciones de simetría son E, C_2 (una rotación de orden 2 en torno al eje z) y las dos reflexiones σ_v y σ_v' (en cada uno de los planos verticales definidos aquí como zx y yz, respectivamente). Ahora considérese el orbital $2p_z$ en el átomo de O: este orbital es proporcional a $zf(r)$ y sus propiedades de simetría son aquellas de la propia función z. Todos los caracteres son +1 porque la función z, al igual que p_z, permanece sin cambio para todas las operaciones del grupo puntual. El orbital O$2p_z$ es, entonces, totalmente simétrico para todas las operaciones del grupo puntual C_{2v} y, por lo tanto, se trata una especie de simetría A_1. Ahora considérese el orbital O$2p_x$, que es proporcional a la función $xf(r)$ y tiene la misma simetría que la función x. El carácter de este orbital bajo C_2 es −1, lo cual significa simplemente que la función x, como p_x, cambia de signo luego de efectuar una rotación de orden 2. Un orbital p_x también cambia de signo (y, por consiguiente, tiene un caracter de −1) cuando se refleja en el plano yz (σ_v'), pero no cambia (carácter 1) cuando se refleja en el plano xz (σ_v). De

Tabla 7.3 Componentes de una tabla de caracteres

Nombre del grupo puntual*	Operaciones de simetría R dispuestas por clase (E, C_n, etc.)	Funciones	Funciones adicionales	Orden del grupo, h
Especie de simetría (Γ)	Caracteres (χ)	Traslaciones y componentes de los momentos dipolares (x, y, z), de relevancia para la actividad IR Rotaciones (en torno a los ejes x, y, z)	Funciones cuadráticas como z^2, xy, etc., de relevancia para la actividad Raman	

*Símbolo de Schoenflies

Tabla 7.4 Tabla de caracteres C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(zx)$	$\sigma'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yx

Tabla 7.5 Tabla de caracteres C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz) $(x^2 - y^2, xy)$

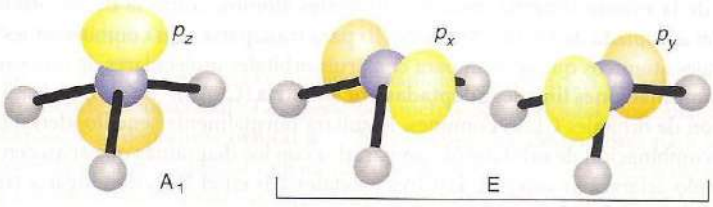


Figura 7.14 El orbital $2p_z$ del nitrógeno en el amoniaco es simétrico para todas las operaciones del grupo puntual C_{3v} y, por lo tanto, posee una simetría A_1. Los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se comportan de manera idéntica con todas las operaciones (esto es, no pueden distinguirse) y están dados por el descriptor de simetría E.

esto se concluye que los caracteres de un orbital O2p_x son (1, −1, 1, −1) y, en consecuencia, que su especie de simetría será B_1. Un orbital O2*s* también es totalmente simétrico (como lo es para todos los grupos puntuales), de modo que también posee una especie de simetría A_1.

La letra A utilizada para designar a una especie de simetría en el grupo C_{2v} significa que la función a la cual se refiere es simétrica respecto a la rotación alrededor del eje de orden 2. El descriptor B indica que la función cambia de signo con esta rotación. El subíndice 1 en A_1 significa que la función a la cual se refiere es también simétrica con respecto a la reflexión en el plano vertical principal (para el H_2O, éste es el plano que contiene a los tres átomos). El subíndice 2 se usa para denotar que la función cambia de signo con esta reflexión.

Ahora considérese el caso ligeramente más complejo del NH_3, que pertenece al grupo puntual C_{3v} (tabla 7.5). Una molécula de NH_3 tiene una simetría más alta que la de H_2O, lo cual resulta evidente de inmediato al advertir el **orden** del grupo, *h*, el número total de operaciones de simetría que pueden llevarse a cabo. Para el H_2O, $h = 4$ y para NH_3, $h = 6$. Para moléculas altamente simétricas, *h* es grande; por ejemplo, $h = 48$ para el grupo puntual O_h.

La inspección de la molécula de NH_3 (figura 7.14) muestra que mientras que el orbital N2p_z es único (tiene simetría A_1), los dos orbitales restantes, N2p_x y N2p_y pertenecen a la misma representación de simetría, E; en otras palabras, son degenerados (tienen las mismas características de simetría y, por consiguiente, poseen la misma energía). En general, E siempre denota doble degeneración y T triple degeneración.[4]

Los caracteres en la columna encabezada por la operación de identidad *E* dan la degeneración de los orbitales. Así, en el NH_3 o en cualquier otra molécula que tenga un eje C_3, un descriptor de simetría como A_1 o A_2 (o B, etc.) se refiere a una representación irreducible no degenerada que tiene un caracter de 1 en la columna encabezada por *E*. De manera similar, cualquier par de orbitales doblemente degenerado en una molécula con un eje C_3 debe designarse como E y poseer un carácter de 2 en la columna designada como *E*. Las representaciones degeneradas irreducibles también contienen valores de cero para algunas operaciones. Este carácter surge porque es la suma de los caracteres para los dos (o más) orbitales del conjunto, y si un orbital cambia de signo pero el otro no, el carácter total será cero.

Ejemplo 7.5 Uso de una tabla de caracteres para valorar la degeneración

¿Puede haber orbitales triplemente degenerados en el BF_3?

Respuesta El grupo puntual de la molécula es D_{3h}. Refiriéndose a la tabla de caracteres para este grupo (*Apéndice 4*), se puede ver que como ningún carácter excede al 2 en la columna encabezada por *E*, la degeneración máxima es 2. Por consiguiente, ninguno de los orbitales puede ser triplemente degenerado.

Autoevaluación 7.5 La molécula SF_6 es octaédrica. ¿Cuál es el grado máximo posible de degeneración para sus orbitales?

[4] Debe tenerse cuidado de distinguir la operación de identidad *E* (en itálica, un encabezado de columna) del descriptor de simetría E (en romana, un descriptor del renglón).

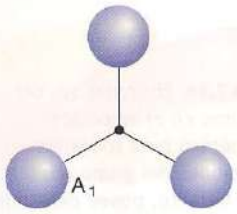


Figura 7.15 Combinación lineal adaptada por simetría ϕ_1 de los orbitales Hls en el NH_3. Esta CLAS tiene simetría A_1.

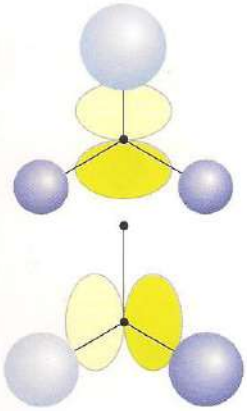


Figura 7.16 Combinaciones lineales adaptadas por simetría ϕ_2 y ϕ_3 de orbitales Hls en el NH_3. Estas CLAS tienen simetría E (y son iguales en energía).

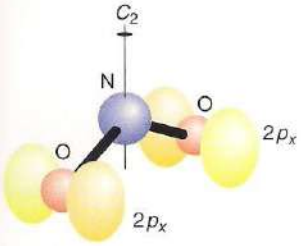


Figura 7.17 Combinación de orbitales $O2p_x$ mencionada en el *ejemplo 7.6*.

7.6 Combinaciones lineales adaptadas por simetría

Un principio fundamental de la teoría de OM de moléculas diatómicas (sección 2.7) es que los orbitales moleculares se construyen a partir de orbitales de la misma simetría. En consecuencia, un orbital *s* puede tener un traslapo distinto de cero con otro orbital *s* o con un orbital p_z del segundo átomo (considerando a *z* como la dirección internuclear), pero no con el orbital p_x o el p_y. Exactamente este mismo principio se aplica para las moléculas poliatómicas. La tarea aquí es agrupar orbitales atómicos, como los tres orbitales Hls del NH_3 para formar combinaciones de una simetría particular para posteriormente construir orbitales moleculares permitiendo combinaciones de la misma simetría entre los diferentes átomos, como la de un orbital N2*s* y la combinación apropiada de los tres orbitales Hls para traslaparse. Las combinaciones específicas de los orbitales atómicos que se usan para construir orbitales moleculares de una simetría dada se llaman **combinaciones lineales adaptadas por simetría** (CLAS).[5] En el *Apéndice* 5 se muestra una colección de orbitales CLAS comunes. Resultará normalmente sencillo identificar la simetría de una combinación de orbitales al compararlos con los diagramas que aparecen allí.

Un ejemplo aclarará lo anterior. Los tres orbitales Hls en el NH_3 dan lugar a tres orbitales CLAS, uno de los cuales (figura 7.15) es

$$\phi_1 = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} + \psi_{C1s}$$

Esta combinación permanece sin cambios en una rotación C_3 y en cualquiera de las reflexiones verticales, de modo que sus caracteres son

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

La comparación con la tabla de caracteres C_{3v} de la tabla 7.5 muestra que ϕ_1 posee una especie de simetría A_1. Las otras dos CLAS que pueden construirse a partir de los tres orbitales Hls en el NH_3 son

$$\phi_2 = 2\psi_{A1s} - \psi_{B1s} - \psi_{C1s}$$

$$\phi_3 = \psi_{B1s} - \psi_{C1s}$$

Ambas CLAS tienen simetría E (figura 7.16). La manera en la que se construyen estas CLAS se describe en la sección 7.10, toda vez que se hayan establecido algunas técnicas cuantitativas de la teoría de grupos.

Ejemplo 7.6 Identificación de los descriptores de simetría de las CLAS

Identifique el descriptor de simetría del orbital $\phi = \psi_0 - \psi_{0'}$ en la molécula de NO_2 C_{2v}, donde ψ_0 representa un orbital $O2p_x$ en uno de los átomos de O y $\psi_{0'}$ un orbital $O2p_x$ en el otro átomo de O.

Respuesta La combinación se muestra en la figura 7.17. Bajo C_2, ϕ cambia a sí misma e implica un carácter de 1. En la reflexión σ_v, ambos orbitales cambian de signo, de modo que ϕ se transforma en $-\phi$, lo cual implica a un carácter de -1. Bajo σ_v', ϕ también cambia de signo, de manera que el carácter para esta operación es también -1. En consecuencia, los caracteres son pues

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	−1	−1

Estos valores corresponden a la representación irreducible A_2.

Autoevaluación 7.6 Para un arreglo plano cuadrado de átomos A, B, C, D de hidrógeno, identifique el descriptor de simetría de la combinación $\phi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s} + \psi_{C1s} - \psi_{D1s}$.

7.7 Construcción de orbitales moleculares

Punto clave: Sólo los orbitales atómicos o combinaciones de orbitales del mismo tipo de simetría pueden contribuir a un orbital molecular de un tipo de simetría dado.

Los orbitales moleculares se construyen a partir de CLAS del mismo tipo de simetría. Por consiguiente, como se destacó antes, en una molécula lineal con el eje *z* como el eje internuclear, un

[5] *N. del R. T.*: Como los CLAS representan a los *orbitales* de los ligantes que se traslaparán con los del átomo central para construir los orbitales moleculares, algunos autores los denominan *grupo de orbitales de los ligantes*, o GOL (en inglés, LGO).

orbital s y un orbital p_z tienen simetría σ y así pueden combinarse para formar orbitales moleculares σ. Por el contrario, un orbital s y uno p_x tienen distintas simetrías (σ y π, respectivamente) y no pueden contribuir al mismo orbital molecular (figura 7.18). Como puede verse en la figura, la interpretación física de esta diferencia es que la contribución del área de interferencia constructiva es cancelada por la contribución del área de la interferencia destructiva.

El argumento análogo para una molécula no lineal podrá ilustrarse si se considera de nuevo al NH_3. Hemos visto (figura 7.15) que la CLAS ϕ_1 tiene simetría A_1. Los orbitales N2s y N2p_z también tienen la misma especie de simetría y, por tanto, los tres contribuyen a los orbitales moleculares de la forma

$$\psi = c_1\psi_{N2s} + c_2\psi_{N2p_z} + c_3\phi_1$$

en la cual los c_i son coeficientes encontrados al manipular la ecuación de Schrödinger (en la práctica, de manera computacional). La especie de simetría de este orbital molecular es A_1, como sus componentes, y se denomina **orbital a_1**. Obsérvese que los descriptores para los orbitales moleculares son la versión en itálicas y en minúsculas de las especies de simetría del orbital. Sólo tres de esas combinaciones lineales son posibles (ya que la combinación ϕ_1 de los hidrógenos cuenta como un solo orbital) y se designan como $1a_1$, $2a_1$ y $3a_1$ en orden creciente de energía (el orden de número creciente de nodos internucleares).

También hemos visto (y podremos confirmarlo si consultamos el *Apéndice* 4) que las CLAS ϕ_2 y ϕ_3 tienen simetría E en C_{3v}. La tabla de caracteres muestra que lo mismo es cierto para los orbitales N2p_x y N2p_y, y esta identificación se confirma al notar que en conjunto los dos orbitales 2p se comportan exactamente como ϕ_2 y ϕ_3 (figura 7.19). De ello se infiere que ϕ_2 y ϕ_3 pueden combinarse con esos dos orbitales 2p para dar dos orbitales doblemente degenerados de enlace y dos de antienlace igualmente degenerados de la forma

$$\psi = c_4\psi_{N2p_x} + c_5\phi_2, \quad c_6\psi_{N2p_y} + c_7\phi_3$$

Estos orbitales moleculares tienen simetría E y, en consecuencia, se denominan **orbitales e**. El par de orbitales de energía más baja (de enlace) se designa 1e y el par de energía más alta (de antienlace) se denomina 2e.

Ejemplo 7.7 Identificación de los orbitales adaptados por simetría

Los dos orbitales H1s en el H_2O forman las CLAS $\phi_+ = \psi_{A1s} + \psi_{B1s}$ y $\phi_- = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$ (**15**). ¿Con qué orbitales de oxígeno se traslaparán para formar orbitales moleculares?

Respuesta Bajo un C_2, ϕ_+ no cambia de signo pero ϕ_- sí; sus caracteres son 1 y −1, respectivamente. En las reflexiones, ϕ_+ no cambia de signo; ϕ_- cambia de signo en σ_v, de modo que su carácter es −1 para esta operación. En consecuencia, los caracteres son

	E	C_2	σ_v	σ_v'
ϕ_+	1	1	1	1
ϕ_-	1	−1	−1	1

Esta tabla identifica sus descriptores de simetría como A_1 y B_2, respectivamente. La misma conclusión podría haberse obtenido de manera más directa al consultar el *Apéndice* 3. De acuerdo con el lado derecho de la tabla de caracteres, los orbitales O2s y O2p también tienen simetría A_1; el O2p_y tiene simetría B_2. En consecuencia, las combinaciones lineales que pueden formarse son

$$\psi = c_1\psi_{O2s} + c_2\psi_{O2p_z} + c_3\phi_+$$
$$\psi = c_4\psi_{O2p_y} + c_5\phi_-$$

Los tres orbitales a_1 tendrán un carácter de enlace, intermedio y antienlace de acuerdo con los signos relativos de los coeficientes c_1, c_2 y c_3. De manera similar, dependiendo de los signos relativos de los coeficientes c_4 y c_5, uno de los dos orbitales b_2 será de enlace y el otro de antienlace.

Autoevaluación 7.7 ¿Cuál es el descriptor de simetría de la CLAS $\phi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} + \psi_{C1s} + \psi_{D1s}$ en el CH_4, donde ψ_{J1s} corresponde con un orbital H1s del átomo de hidrógeno J?

Un análisis de simetría no tiene nada que decir acerca de las energías de los orbitales más que identificar las degeneraciones. Para calcular las energías e incluso para disponer los orbitales en orden, es necesario usar mecánica cuántica; para evaluarlos experimentalmente, se deben emplear técnicas como la espectroscopia fotoelectrónica. Sin embargo, en casos sencillos podemos

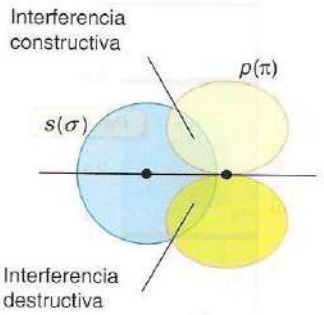


Figura 7.18 Un orbital s (con simetría σ) tiene un traslapo neto de cero con un orbital p (con simetría π) porque la interferencia constructiva entre las partes de los orbitales atómicos con el mismo signo coincide exactamente con la interferencia destructiva entre las partes con signos opuestos.

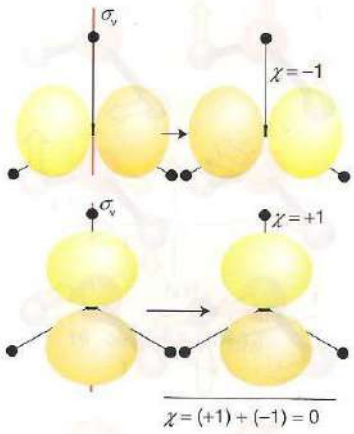
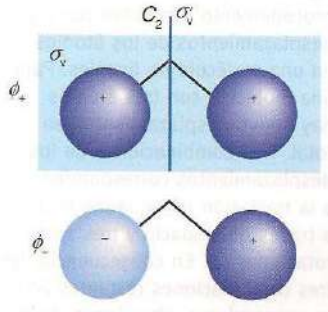


Figura 7.19 Un orbital N2p_x en el NH_3 cambia de signo en una reflexión σ_v, pero, un orbital N2p_y permanece sin cambio. Por lo tanto, el par degenerado en conjunto tiene un carácter 0 para esta operación. El plano del papel es el plano xy.



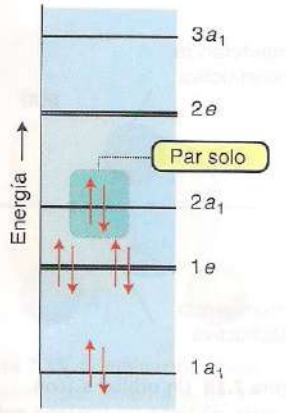


Figura 7.20 Diagrama esquemático de niveles de energía de orbitales moleculares para el NH_3 y una indicación de su configuración electrónica de estado basal.

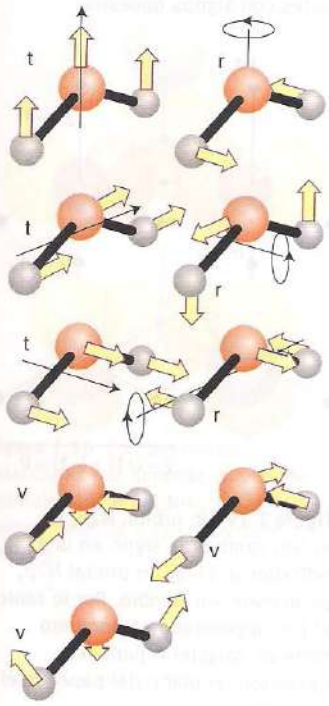


Figura 7.21 Ilustración del procedimiento de conteo para los desplazamientos de los átomos en una molécula no lineales. Para una molécula con tres átomos hay nueve desplazamientos en total. Tres combinaciones de los desplazamientos corresponden a la traslación (t) de la molécula a través del espacio y tres a las rotaciones (r). En consecuencia, las tres combinaciones restantes (v) corresponden a vibraciones de la molécula que dejan sin cambio a su centro de masa y su orientación.

utilizar el conjunto de reglas generales establecidas en la sección 2.12 para juzgar las energías relativas de los orbitales. Por ejemplo, en el NH_3 puede esperarse que el orbital $1a_1$, al estar compuesto por el orbital N2*s* de baja energía, se ubique en nivel más bajo y que su contraparte antienlazante, $3a_1$, probablemente se halle en nivel más alto. El orbital de enlace $1e$ es el siguiente más alto en energía después de $1a_1$, seguido del orbital $2a_1$, que es pronunciadamente antienlazante. Este análisis cualitativo lleva al esquema de nivel de energía mostrado en la figura 7.20. En la actualidad no hay dificultad para usar uno de los ampliamente difundidos paquetes de cómputo con el fin de calcular las energías de los orbitales directamente ya sea con un procedimiento *ab initio* o con uno semiempírico; las energías dadas en la figura 7.20 de hecho se calcularon de esta manera. No obstante, la facilidad para obtener valores con ayuda del equipo de cómputo no debe verse como una razón para despreciar la comprensión del orden de los niveles energéticos que proviene de la investigación de las estructuras de los orbitales.

El procedimiento general para construir un diagrama de orbitales moleculares para una molécula relativamente simple puede resumirse ahora como sigue:

1 Asigne un grupo puntual a la molécula.
2 Busque las formas de las CLAS en el *Apéndice* 4.
3 Disponga las CLAS de cada uno de los fragmentos moleculares en orden creciente de energía, tomando en cuenta en primer lugar si provienen de orbitales *s*, *p* o *d* (y colocándolas en el orden $s < p < d$), y posteriormente el número de nodos internucleares que posean.
4 Combine las CLAS del mismo tipo de simetría de los dos fragmentos, y de *N* CLAS totales forme *N* orbitales moleculares.[6]
5 Estime las energías relativas de los orbitales moleculares a partir de las consideraciones de traslapo y de energías relativas de los orbitales que los formaron, y trace los niveles en un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares (mostrando el origen de los orbitales).
6 Confirme, corrija y revise este orden cualitativo llevando a cabo un cálculo de orbitales moleculares mediante el uso de programas de cómputo comerciales.

Las simetrías de las vibraciones moleculares

La interpretación de los espectros de IR y Raman planteados en la sección 6.4 se simplifica de manera considerable tomando en consideración la simetría de la molécula en cuestión; en esta sección se introduce el razonamiento involucrado.

7.8 Consideraciones de simetría

Puntos clave: Si una molécula tiene un centro de inversión, ninguno de sus modos puede ser activo en IR o en Raman; un modo vibracional es activo en IR si tiene la misma simetría que una componente del vector de dipolo eléctrico, y un modo vibracional es activo en Raman si tiene la misma simetría que un componente de la polarizabilidad molecular.

El conocimiento de la simetría de una molécula puede ayudar en el análisis de los espectros IR y Raman. Es conveniente considerar dos aspectos de la simetría: uno es la información que puede obtenerse en forma directa al conocer a qué grupo puntual pertenece una molécula como un todo. El otro es la información adicional que proviene de conocer la especie de simetría de cada modo normal.

Como se vio en la sección 6.4, la absorción de radiación infrarroja puede ocurrir cuando una vibración da como resultado un cambio en el momento dipolar eléctrico de una molécula, y una transición Raman puede tener lugar cuando la polarizabilidad de una molécula cambia durante una vibración.

(a) Regla de exclusión

Debiera de ser muy fácil apreciar intuitivamente (y confirmado teóricamente de manera grupal) que los tres desplazamientos vibracionales mostrados en la figura 7.21 llevan a un cambio en el momento dipolar del H_2O. De aquí se infiere que los tres modos de esta molécula C_{2v} son activos en IR. Resulta mucho más difícil determinar intuitivamente si un modo es activo para Raman, ya que no es fácil saber si una distorsión en particular de una molécula da como resultado

[6] *N. del R. T.*: Uno de estos conjuntos CLAS pueden ser los orbitales de capa de valencia del átomo central M (que se constituiría como uno de los fragmentos) en una especie tipo ML_n.

un cambio de polarizabilidad (aunque los modos que originan una expansión de la molécula como el alargamiento simétrico del CO_2 sean buenos prospectos). Esta dificultad se supera en parte mediante la **regla de exclusión**, que en ocasiones resulta ser muy útil:

- Si una molécula posee un centro de inversión, ninguno de sus modos podrá ser activo tanto para IR como para Raman.

(Un modo podría ser inactivo en ambos.)

Ejemplo 7.8 Uso de la regla de exclusión

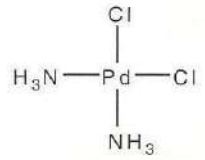
Identifique los modos normales del CO_2 que son activos en IR y en Raman.

Respuesta La extensión simétrica ν_1 deja el momento dipolar eléctrico sin cambio y en cero, por tanto, será inactiva en IR; por consiguiente, podría ser activa para Raman (y lo es). En contraste, para la extensión antisimétrica, ν_3, el átomo de C se mueve en la dirección opuesta a la de los dos átomos de O; como resultado de ello, el momento dipolar eléctrico se hace diferente de cero en el curso de la vibración y el modo es activo en IR. Como la molécula de CO_2 tiene un centro de inversión, de la regla de exclusión se infiere que este modo no puede ser activo en Raman. Ambos modos de flexión causan una desviación de cero para el momento dipolar y, en consecuencia, son activos en IR. De la regla de exclusión se infiere que los dos modos de flexión son inactivos para Raman.

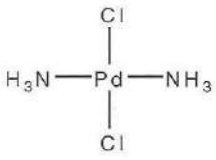
Autoevaluación 7.8 El modo de flexión del N_2O es activo en IR. ¿Puede ser también activo en Raman?

(b) Información de la simetría de los modos normales

Hasta ahora, hemos destacado que es a menudo intuitivamente obvio si un modo vibracional da lugar a un dipolo eléctrico cambiante y, por lo tanto, es activo para IR. Cuando la intuición no es confiable (tal vez porque la molécula es compleja o el modo vibracional resulta difícil de visualizar) puede recurrirse a un análisis de simetría. Para aclarar el procedimiento se considerará las dos especies planas cuadradas (**16**) y (**17**). Los análogos del Pt de estas especies (y la distinción entre ellos) tienen un significado social y práctico considerable, debido a que el isómero *cis* se utiliza como un agente quimioterapéutico contra ciertas formas de cáncer (mientras que el isómero *trans* carece de acción terapéutica; capítulo 26).



16 *cis*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$



17 *trans*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$

Primero se debe hacer notar que el isómero *cis* (**16**) tiene simetría C_{2v}, mientras que el isómero *trans* (**17**) es D_{2h}. Ambas especies poseen bandas en la región de alargamientos Pd—Cl entre 200 y 400 cm^{-1}. Por la regla de exclusión, reconocemos de inmediato que los dos modos del isómero *trans* (el cual posee un centro de simetría) no pueden ser activos tanto en IR como en Raman; sin embargo, para decidir qué modos son activos en IR y cuáles en Raman, consideramos los caracteres de los modos mismos. De las propiedades de simetría de los momentos dipolares y de las polarizabilidades (que no verificaremos aquí) se infiere que:

> El descriptor de simetría vibracional debe ser el mismo que aquel para x, y o z en la tabla de caracteres para que la vibración sea activa en IR, y el mismo que el de la función cuadrática, como xy o x^2, para que sea activa en Raman.

Por consiguiente, nuestra primera tarea consistirá en clasificar los modos normales de acuerdo con su especie de simetría y luego identificar cuáles de estos modos tienen la misma especie de simetría que x, etc., y xy, etc., para lo cual debemos de consultar las columnas finales de la tabla de caracteres del grupo puntual molecular.

En la figura 7.22 se muestran los alargamientos simétricos y antisimétricos de los enlaces Pd—Cl para cada isómero; en ella a los grupos NH_3 se les trata como masas puntuales sencillas. Para clasificarlos de acuerdo con la especie de simetría de sus respectivos grupos puntuales, se hará uso de un enfoque similar al análisis de simetría de orbitales moleculares en términos de las CLAS realizado.

Considérese al isómero *cis* y su grupo puntual C_{2v} (tabla 7.4). Para el alargamiento simétrico, puede verse que el par de vectores de desplazamiento que representa la vibración permanece sin cambio aparente luego de aplicar cada operación del grupo. Por ejemplo, la rotación de orden 2 simplemente intercambia los dos vectores de desplazamiento equivalentes. Se infiere así que el carácter de cada operación es 1:

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	1	1

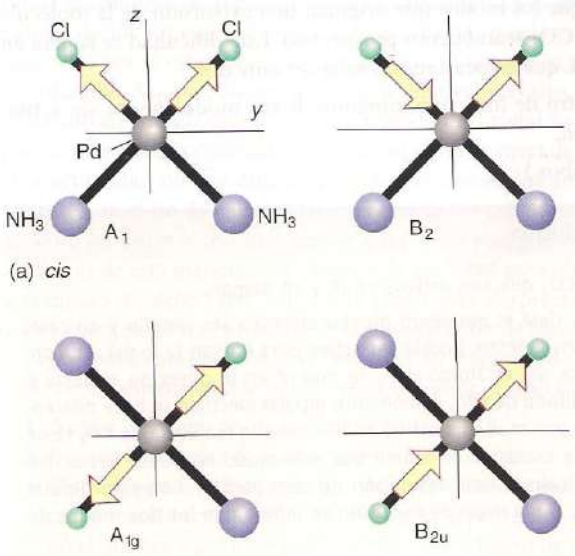


Figura 7.22 Algunos de los modos de alargamiento Pd—Cl de las formas *cis* y *trans* del $[Pd(Cl)_2(NH_3)_2]$. No se muestra el movimiento del átomo de Pd (que se ubica como el centro de masa de la molécula).

Por consiguiente, la simetría de esta vibración es A_1. Para el alargamiento antisimétrico, la identidad E deja sin cambio los vectores de desplazamiento y lo mismo es cierto para σ_v', el cual se ubica en el plano que contiene a los dos átomos de Cl; sin embargo, tanto C_2 como σ_v intercambian los dos vectores de desplazamiento dirigidos de manera opuesta y así convierten el desplazamiento global en −1 veces él mismo:

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	−1	−1	1

La tabla de caracteres C_{2v} identifica como B_2 al tipo de simetría de este modo. Con un análisis similar para el isómero *trans*, pero usando el grupo D_{2h}, se obtienen los descriptores A_g y B_{2u} para los alargamientos Pd—Cl simétricos y antisimétricos, respectivamente.

Ejemplo 7.9 Identificación de la simetría de desplazamientos vibracionales

El isómero *trans* de la figura 7.22 tiene una simetría D_{2h}. Verifique que la especie de simetría del alargamiento antisimétrico sea B_{2u}.

Respuesta Los elementos de D_{2h} son E, $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$, i, $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$, $\sigma(zx)$. De éstos, E, $C_2(y)$, $\sigma(xy)$ y $\sigma(yz)$ dejan sin cambio los vectores de desplazamiento y por ello poseen caracteres 1. Las operaciones restantes invierten las direcciones de los vectores, dando así caracteres de −1:

E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(zx)$
1	−1	1	−1	−1	1	1	−1

La comparación de este conjunto de caracteres con la tabla de caracteres D_{2h} muestra que la especie de simetría es B_{2u}.

Autoevaluación 7.9 Confirme que la especie de simetría del modo simétrico del isómero *trans* es A_g.

Como se ha destacado, un modo vibracional será activo en IR si tiene la misma especie de simetría que los desplazamientos x, y o z. En C_{2v}, z es A_1 y y es B_2; en consecuencia, tanto las vibraciones A_1 como las B_2 del isómero *cis* son activas en IR. En D_{2h}, x, y y z son B_{3u}, B_{2u} y B_{1u}, respectivamente, y sólo esas vibraciones pueden ser activas en IR. El alargamiento antisimétrico Pd—Cl del isómero *trans* tiene simetría B_{2u} y es activo en IR.

Para determinar la actividad Raman, notamos que en C_{2v} las formas cuadráticas xy, etc., se transforman como A_1, A_2, B_1 y B_2 y, por lo tanto, en el isómero *cis* los modos de simetría A_1, A_2, B_1 y B_2 serán activos en Raman. Sin embargo, en la D_{2h} sólo A_g, B_{1g}, B_{2g} y B_{3g} son activos en Raman.

Ahora emerge la distinción experimental entre los isómeros *cis* y *trans*. En la región del alargamiento Pd—Cl, el isómero *cis* (C_{2v}) posee dos bandas en los espectros Raman y de IR. En contraste, el isómero *trans* (D_{2h}) posee una banda en una frecuencia diferente en cada espectro. En la figura 7.23 se muestran los espectros de IR de los dos isómeros.

(c) Asignación de la simetría molecular a partir de los espectros vibracionales

Una importante aplicación de los espectros vibracionales es la identificación de la simetría molecular y, por lo tanto, de la forma y la estructura. Un ejemplo especialmente importante es el de los carbonilos metálicos, en los cuales hay moléculas de CO enlazadas al átomo de un metal. Los espectros vibracionales son muy útiles, ya que el alargamiento CO es responsable de muchas absorciones características muy fuertes entre 1 850 y 2 200 cm^{-1}.

El primer carbonilo metálico en ser caracterizado fue la molécula tetraédrica (T_d) de $Ni(CO)_4$. Los modos vibracionales de la molécula que surgen de los movimientos de alargamiento de los grupos CO son cuatro combinaciones de los cuatro vectores de desplazamiento de los grupos CO. El problema de reconocer las combinaciones lineales apropiadas es similar al problema de hallar las CLAS para los orbitales atómicos de los átomos de C que resulten adecuadas para establecer cuatro enlaces σ con el átomo de Ni. Una consulta al *Apéndice* 4 nos muestra que los cuatro orbitales donadores σ se transforman en $A_1 + T_2$. Las combinaciones lineales análogas de los desplazamientos de CO están representadas en la figura 7.24.

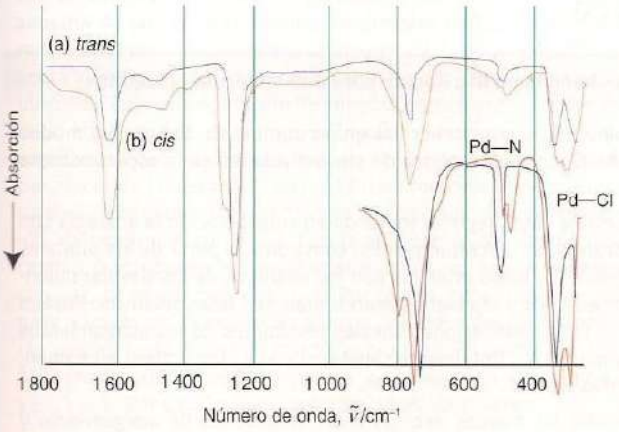


Figura 7.23 Los espectros IR de las formas *cis* (roja) y *trans* (azul) del $[Pd(Cl)_2(NH_3)_2]$. (R. Layton, D. W. Sink y J. R. Durig, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 1965.)

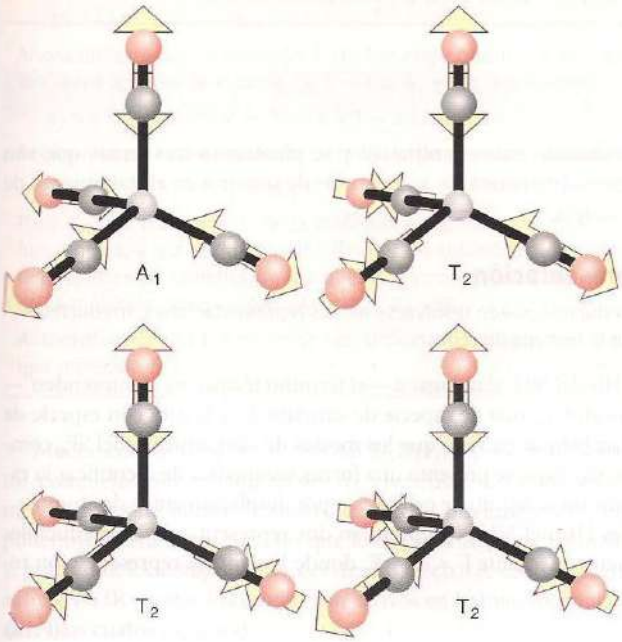


Figura 7.24 Modos del $Ni(CO)_4$ que corresponden al alargamiento de los enlaces CO. El modo A_1 es no degenerado, mientras que los modos T_2 son triplemente degenerados (y corresponden a desplazamientos asimétricos resueltos a lo largo de las tres coordenadas (x, y o z)). (Compare las fases relativas de los desplazamientos con las fases relativas de las CLAS de la misma simetría en el *Apéndice* 5.)

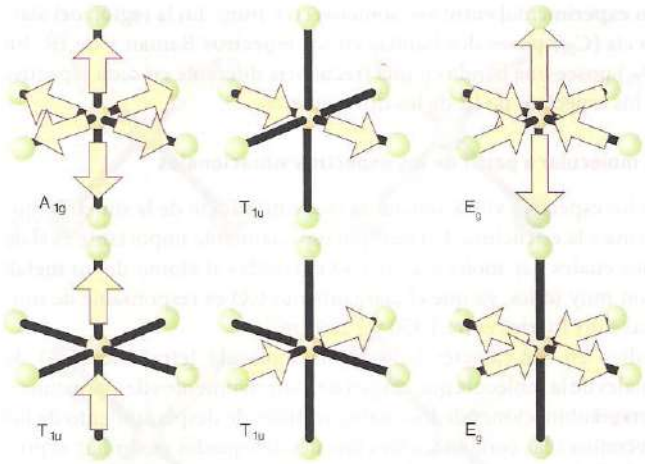


Figura 7.25 Modos de alargamiento M—L A_{1g} y T_{1u} para un complejo ML_6 octaédrico. No se muestra el movimiento del átomo M de metal central, que preserva el centro de masa de la molécula (es estacionario en el modo A_{1g}).

En esta etapa se consulta la tabla de caracteres para T_d. Puede apreciarse que la combinación asignada como A_1 se transforma como $x^2 + y^2 + z^2$, indicando que será activa en Raman pero no en IR. En contraste, x, y y z y los productos xy, yz y zx se transforman en T_2, de manera que los modos T_2 serán activos tanto en IR como en Raman. En consecuencia, una molécula de carbonilos tetraédrica puede reconocerse por una banda en IR y dos bandas en Raman en la región de extensión de alargamiento de CO.

Ejemplo 7.10 Predicción de las bandas en IR y Raman para una molécula octaédrica

Considere una molécula AB_6, como SF_6, que pertenece al grupo puntual O_h. Esboce los modos normales de los alargamientos A—B y comente acerca de sus actividades en la espectroscopia IR y Raman.

Respuesta Es posible dar respuesta a esta pregunta tomando en consideración la analogía con las formas de las CLAS e identificando las CLAS que pueden construirse a partir de los orbitales *s* en un arreglo octaédrico (*Apéndice 4*). Estos orbitales son los análogos de los desplazamientos de alargamiento de los enlaces A—B y los signos representan sus fases relativas. Poseen especies de simetría A_{1g}, E_g y T_{1u}. Las combinaciones lineales resultantes de los alargamientos se ilustran en la figura 7.25. Los modos A_{1g} (totalmente simétrico) y el E_g son activos en Raman, mientras que el modo T_{1u} es activo en IR.

Autoevaluación 7.10 Considere sólo las bandas debidas a las vibraciones de alargamiento y prediga cómo los espectros de IR y Raman de SF_5Cl difieren de los del SF_6.

Representaciones

Ahora se llevará a cabo un tratamiento más cuantitativo y se plantearán tres temas que son importantes para aplicar de manera sistemática los argumentos de simetría en el tratamiento de orbitales moleculares y espectroscopia.

7.9 Reducción de una representación

Punto clave: Una representación reducible puede resolverse en sus representaciones irreducibles constituyentes mediante el uso de la fórmula de reducción.

Se ha visto que los tres orbitales Hls del NH_3 dan lugar a —el término técnico es "comprenden"— dos representaciones irreducibles en C_{3v}: una de especie de simetría A_1 y la otra con especie de simetría E. De manera similar, también se ha visto que los modos de alargamiento del SF_6 comprenden A_{1g}, E_g y T_{1u} en el grupo O_h. Aquí se presenta una forma sistemática de identificar la especie de simetría comprendida por un conjunto de orbitales o por desplazamientos de átomos.

El hecho de que tres orbitales Hls del NH_3 comprendan dos representaciones irreducibles particulares se expresa formalmente mediante $\Gamma = A_1 + E$, donde Γ significa representación reducible. En general, se escribe

$$\Gamma = c_1\Gamma_1 + c_2\Gamma_2 + \cdots \qquad (7.1a)$$

donde las Γ_i denotan las diversas especies de simetría del grupo y los c_i indican cuántas veces aparece en la reducción cada especie de simetría. Un teorema de gran profundidad de la teoría de grupos (véase *Lecturas adicionales*) proporciona una fórmula explícita para calcular los coeficientes c_i en términos de los caracteres χ_i de la representación irreducible Γ_i y los correspondientes caracteres χ de la representación reducible original Γ:

$$c_i = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi_i(C)\chi(C) \qquad (7.1b)$$

Aquí h es el orden del grupo puntual (el número de elementos de simetría; este dato aparece en el renglón superior de la tabla de caracteres) y la suma es sobre cada operación R del grupo. La forma de usar esta expresión se ilustra con el siguiente ejemplo.

Ejemplo 7.11 Uso de la fórmula de reducción

Considere la molécula de *cis*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$, la cual, si ignoramos los átomos de hidrógeno, pertenece al grupo puntual C_{2v}. ¿Cuáles son las especies de simetría comprendidas por los desplazamientos de los átomos?

Respuesta Para analizar este problema, consideraremos los 15 desplazamientos de los cinco átomos que no son de hidrógeno (figura 7.26) y obtendremos los caracteres de lo que llegará a ser una representación Γ reducible al examinar lo que sucede cuando aplicamos las operaciones de simetría del grupo. Luego utilizaremos la ecuación 7.1b para identificar las especies de simetría de las representaciones irreducibles en las cuales puede reducirse esa representación reducible. Para identificar los caracteres de Γ observamos que (con base en el material presentado en la *información adicional* 7.1) cada desplazamiento que se mueve hacia una nueva ubicación bajo una operación de simetría particular contribuye con cero al carácter de esa operación; aquellos que permanezcan iguales contribuyen con 1; finalmente, los que se invierten contribuyen con −1. De esta manera, como los 15 desplazamientos permanecen inamovibles por efecto de la identidad, $\chi(E) = 15$. Una rotación C_2 deja sólo al desplazamiento z en el Pd sin cambio (contribuyendo con 1) pero invierte sus desplazamientos en x y y (contribuyendo con −2), de modo que $\chi(C_2) = -1$. Con la reflexión σ_v, los desplazamientos en z y x del Pd no sufren cambio (contribuyendo con 2) mientras que su desplazamiento en y se invierte (y contribuye con −1), de modo que $\chi(\sigma_v) = 1$. Por último, para cualquier reflexión en un plano vertical que pase a través del plano de los átomos, los cinco desplazamientos z en esos átomos permanecerán iguales (contribuyendo con 5), como también ocurre con los cinco desplazamientos y (otros 5), pero los cinco desplazamientos x se invierten (contribuyendo con −5); en consecuencia, $\chi(\sigma_v') = 5$. Por consiguiente, los caracteres de Γ serán

E	C_2	σ_v	σ_v'
15	−1	1	5

Ahora utilizaremos la ecuación 7.1b, haciendo que $h = 4$ para este grupo. Para encontrar cuántas veces aparece la especie de simetría A_1 en la representación reducible, escribimos

$$c_1 = \tfrac{1}{4}\{1 \times 15 + 1 \times (-1) + 1 \times 1 + 1 \times 5\} = 5$$

Repitiendo este procedimiento para las otras especies, hallamos

$$\Gamma = 5A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 5B_2$$

Para C_{2v}, las traslaciones de la molécula completa comprenden $A_1 + B_1 + B_2$ (como lo dan las funciones x, y y z en la columna final) y las rotaciones comprenden $A_2 + B_1 + B_2$. Al restar estas especies de simetría de las que acabamos de determinar, concluimos que las vibraciones de la molécula comprenden $4A_1 + A_2 + B_1 + 3B_2$.

Autoevaluación 7.11 Determine las simetrías de todos los modos de vibración del $[PdCl_4]^{2-}$, una molécula D_{4h}.

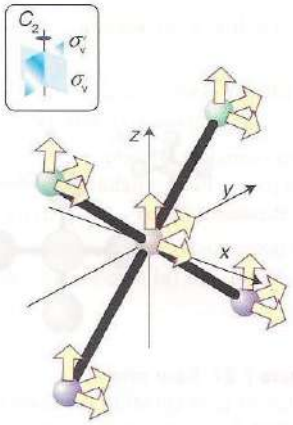


Figura 7.26 Desplazamientos atómicos en *cis*-$[PdCl_2(NH_3)_3]$ con los átomos de H siendo ignorados.

Muchos de los modos del *cis*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$ presentados en el ejemplo 7.11 son movimientos complejos que no son fáciles de visualizar: éstos incluyen alargamientos Pd—N y varios movimientos de flexión (pandeo) del plano; sin embargo, aun sin visualizarlos con facilidad, podemos inferir de inmediato que los modos A_1, B_1 y B_2 (debido a que las funciones x, y y z y, por tanto, los componentes del dipolo eléctrico, comprenden estas especies de simetría) son activos en IR y todos los modos son activos en Raman (porque las formas cuadráticas comprenden a las cuatro especies).

En ocasiones es útil derivar la especie de simetría de una función considerando que la función es producto de otras dos funciones que comprenden representaciones irreducibles conocidas. Por ejemplo, podemos inferir la especie de simetría de xy a partir de conocer las especies de simetría de x y y. Un **producto directo** es la representación comprendida (en general reducible) por el producto de dos o más funciones. Para obtener la especie de simetría comprendida por el producto de las funciones simplemente se multiplican los caracteres correspondientes y, si es necesario, se usa la ecuación 7.1b para reducirla a su especie de simetría componente. Por ejemplo, supóngase que una función comprende a A_2 en el grupo C_{2v} y otra comprende a B_2. Elaboramos entonces la siguiente tabla:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_2	1	1	−1	−1
B_2	1	−1	−1	1
$A_2 \times B_2$	1	−1	1	−1

Aquí el producto directo es irreducible $A_2 \times B_2 = B_1$, pero ése no siempre es el caso. Por ejemplo, en C_{3v}, $E \times E = A_1 + A_2 + E$. En el capítulo 19 utilizaremos productos directos para inferir reglas de selección espectroscópicas.

7.10 Operadores de proyección

Punto clave: Un operador de proyección se usa para generar las CLAS a partir de una base de orbitales.

Para generar una CLAS no normalizada de una especie de simetría particular a partir de un conjunto base arbitrario de orbitales atómicos, seleccionamos alguno de los del conjunto y construimos la siguiente suma:

$$\phi = \sum_R \chi_i(R) R\psi \qquad (7.2)$$

donde $\chi_i(R)$ es el carácter de la operación R para la especie de simetría de la CLAS que deseamos generar. De nuevo, la mejor manera de ilustrar el uso de esta expresión es con un ejemplo.

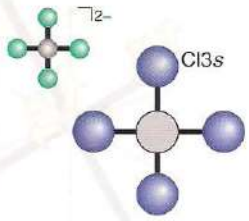


Figura 7.27 Base orbital de Cl utilizada para construir las CLAS en el $[PtCl_4]^{2-}$.

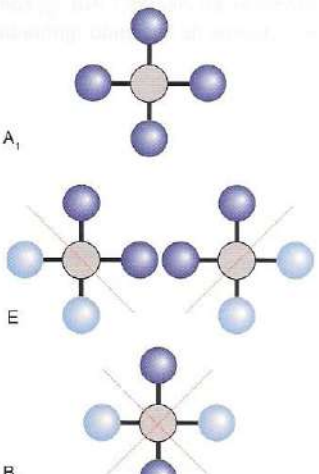


Figura 7.28 CLAS construidas a partir de la base de la figura 7.27.

Ejemplo 7.12 Cómo se genera una CLAS

Genere la CLAS de orbitales Clσ para $[PtCl_4]^{2-}$. La base de orbitales se denotan como ψ_1, ψ_2, ψ_3 y ψ_4 y se muestran en la figura 7.27.

Respuesta Elegimos uno de los orbitales de base y lo sometemos a todas las operaciones de simetría del grupo puntual D_{4h}, escribiendo debajo la función de base $R\psi$ en la cual se transforma. Por ejemplo, la operación C_4 mueve ψ_1 a la posición ocupada por ψ_2, C_2 lo mueve a ψ_3 y C_4^3 lo mueve a ψ_4. Al continuar para todas las operaciones, obtenemos

Operación R:	E	C_4^1	C_4^3	C_2	C_2'	C_2'	C_2''	C_2''	i	S_4^1	S_4^3	σ_h	σ_v	σ_v	σ_d	σ_d
$R\psi_1$	ψ_1	ψ_2	ψ_4	ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2	ψ_4	ψ_3	ψ_2	ψ_4	ψ_1	ψ_1	ψ_3	ψ_2	ψ_4

Ahora sumamos todas las funciones de base nuevas, y para cada clase de operación multiplicamos por el carácter $\chi_i(R)$ para la representación irreducible en la que estamos interesados. En consecuencia, para A_{1g} (puesto que todos los caracteres son 1) obtenemos $4\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3 + 4\psi_4$. Por lo tanto, la CLAS (no normalizada) será

$$\phi(A_{1g}) = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4$$

Conforme descendemos por la tabla de caracteres usando las diversas representaciones irreducibles, las CLAS emergen como sigue:

$$\phi(B_{1g}) = \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4$$

$$\phi(E_u) = \psi_1 - \psi_3$$

Bajo todas las otras representaciones irreducibles los operadores de proyección se desvanecen (ya que no existen CLAS para esas simetrías). Posteriormente, seleccionamos a ψ_2 como nuestra función de base, y encontramos que se obtienen las mismas CLAS, excepto para $\phi(E_u) = \psi_2 - \psi_4$. Por consiguiente, las formas de las CLAS son $A_{1g} + B_{1g} + E_u$ (figura 7.28).

Autoevaluación 7.12 Use los operadores de proyección en SF_6 a fin de determinar las CLAS para los enlaces σ en un complejo octaédrico (use el grupo puntual O en vez del O_h.)

LECTURAS ADICIONALES

P. Atkins y J. de Paula, *Physical chemistry*. Oxford University Press y W. H. Freeman & Co. (2006). Descripción de la generación y el uso de tablas de caracteres sin demasiada profundidad matemática.

Para introducciones más rigurosas, véase

J. S. Ogden, *Introduction to molecular symmetry*. Oxford University Press (2001).

P. Atkins y R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press (2005).

F. A. Cotton, *Group theory for chemists*. Wiley, Nueva York (1990).

EJERCICIOS

7.1 Realice dibujos para identificar los siguientes elementos de simetría: (a) un eje C_3 y un plano σ_v en la molécula de NH_3, y (b) un eje C_4 y un plano σ_h en el ion plano cuadrado de $[PtCl_4]^{2-}$.

7.2 ¿Cuál de las siguientes moléculas e iones tiene (1) un centro de inversión, (2) un eje S_4: (a) CO_2, (b) C_2H_2, (c) BF_3, y (d) SO_4^{2-}?

7.3 Determine los elementos de simetría y asigne el grupo puntual de: (a) NH_2Cl, (b) CO_3^{2-}, (c) SiF_4, (d) HCN, (e) SiFClBrI, y (f) BF_4^-.

7.4 Determine los elementos de simetría de objetos con la misma forma que la superficie límite de: (a) un orbital *s*, (b) un orbital *p*, (c) un orbital d_{xy}, y (d) un orbital d_z2.

7.5 (a) Determine el grupo de simetría de un ion SO_3^{2-}. (b) ¿Cuál es la degeneración máxima de un orbital molecular en este ion? (c) Si los orbitales del azufre son los 3*s* y 3*p*, ¿cuál o cuáles de ellos pueden contribuir a los orbitales moleculares de esta degeneración máxima?

7.6 (a) Determine el grupo puntual de la molécula de PF_5. (Si es necesario, use el modelo de RPECV para asignar la geometría.) (b) ¿Cuál es la degeneración máxima de sus orbitales moleculares? (c) ¿Qué orbitales 3*p* del fósforo contribuyen a un orbital molecular de esta degeneración?

7.7 Determina los grupos puntuales para SnF_4, SeF_4 y BrF_4^-.

7.8 La reacción de $AsCl_3$ con Cl_2 a baja temperatura da un producto que, según se cree, es $AsCl_5$, el cual muestra bandas Raman a 437, 369, 295, 220, 213 y 83 cm^{-1}. El análisis detallado de las bandas de 369 y 295 cm^{-1} muestra que éstas surgen de modos totalmente simétricos. Demuestre que el espectro Raman es consistente con una geometría dipiramidal trigonal.

7.9 ¿Cuántos modos vibracionales tiene una molécula de SO_3: (a) en el plano de los núcleos, y (b) perpendicular al plano molecular?

7.10 ¿Cuáles son las especies de simetría de las vibraciones de: (a) SF_6, y (b) BF_3 en las que son activas tanto en IR como en Raman?

7.11 ¿Cuáles son las especies de simetría de los modos vibracionales de una molécula de C_{6v} en la que no son activos ni en IR ni en Raman?

7.12 El ion $[AuCl_4]^-$ tiene simetría D_{4h}. Determine la representación Γ de todos los $3N$ desplazamientos y redúzcala para obtener las representaciones irreducibles.

7.13 Determine los siguientes productos directos: (a) $A_2 \times B_2$ en C_{2v}, (b) $E \times T_1$ en T_d, y (c) $E_g \times E_u$ en D_{4h}.

7.14 Determine los modos normales de vibración para el ion PCl_4^+ e identifique los modos que son activos en IR o en Raman.

7.15 ¿Cómo pueden usarse las espectroscopias IR y Raman para distinguir entre: (a) las formas planas y piramidales del PF_3, y (b) formas planas y flexionadas 90° del B_2F_4 (D_{2h} y D_{2d}, respectivamente).

7.16 Use el método del operador de proyección para determinar las CLAS requeridas en la formación de enlaces σ en (a) BF_3, (b) PF_5, y (c) BrF_5.

PROBLEMAS

7.1 Considere una molécula de IF_3O_2 (con I como el átomo central). ¿Cuántos isómeros son posibles? ¿Cuál es probable que sea el más estable? Asigne descriptores de grupo puntual a cada isómero.

7.2 La teoría de grupos es muy utilizada por los químicos como un auxiliar en la interpretación de espectros de infrarrojo. Por ejemplo, existen cuatro enlaces N—H en NH_4^+ y hay cuatro modos alargamiento posibles: cada uno de ellos es una combinación lineal de los cuatro modos de alargamiento y cada uno tiene una simetría característica. Existe la posibilidad de que ocurran varios modos vibracionales a la misma frecuencia y, por lo tanto son degenerados. Un vistazo rápido a la tabla de caracteres revelará si es posible la degeneración. (a) En el caso del ion NH_4^+ tetraédrico, ¿es necesario considerar la posibilidad de que haya degeneraciones? (b) ¿Son posibles las degeneraciones en cualquiera de las frecuencias vibracionales de $NH_2D_2NH_2^+$?

7.3 La figura 7.29 muestra los niveles de energía para CH_3^-. ¿Cuál es el grupo puntual utilizado para esta ilustración? ¿Qué combinación lineal de orbitales Hls participa en a_1'? ¿Qué orbitales del C contribuyen a a_1'? ¿Qué combinaciones lineales de los H participan en el par de enlace e'? ¿Qué orbitales del C son e'? ¿Qué orbitales del C son a_2''? ¿Es cualquier combinación lineal de los H a_2''? Ahora agregue dos orbitales Hls en el eje *z* (arriba y abajo del plano), modifique las combinaciones lineales de cada tipo de simetría de acuerdo a esto y construya una

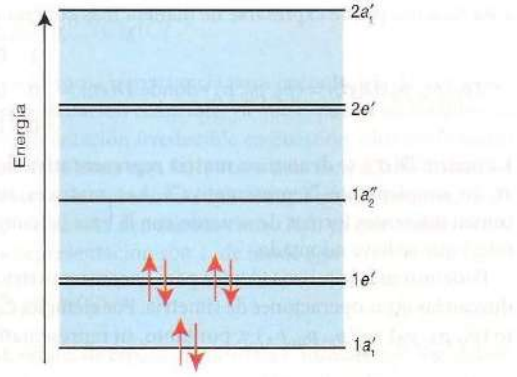


Figura 7.29

nueva combinación lineal a_2''. ¿Hay orbitales de enlace y antienlace (o sólo orbitales débilmente antienlazantes) que puedan acomodar 10 electrones y le permitan al carbono volverse hipervalente?

7.4 Construya un diagrama de Walsh que correlacione los orbitales de una molécula de H_4 plana cuadrada (D_{4h}) con los de una molécula de H_4 lineal ($D_{\infty h}$).

7.5 Construya un diagrama de Walsh que correlacione los orbitales de una molécula de XH_3 trigonal plana (D_{3h}) con los de una molécula de XH_3 trigonal piramidal (C_{3v}).

7.6 (a) Determine el grupo puntual de la más simétrica conformación plana del $B(OH)_3$ y la conformación más simétrica no plana del $B(OH)_3$. Asuma que los ángulos de enlace B—O—H tienen 109.5° en todas las conformaciones. (b) Trace una conformación de $B(OH)_3$ que sea quiral, manteniendo una vez más los ángulos de enlace B—O—H iguales a 109.5°.

7.7 ¿Cuántos isómeros hay para moléculas "octaédricas" con la fórmula MA_3B_3, donde A y B son ligantes monoatómicos? ¿Cuál es el grupo puntual de cada isómero? ¿Algunos de los isómeros son quirales? Repita este ejercicio para moléculas con la fórmula $MA_2B_2C_2$.

7.8 Determine si el número de vibraciones activas de alargamiento en IR y Raman podrían usarse para determinar inequívocamente si una muestra de gas es BF_3, NF_3, y ClF_3.

7.9 ¿Cuántas CLAS de orbitales atómicos 1*s* producirá un arreglo plano cuadrado de cuatro átomos de H? Considere que los cuatro átomos de H se ubican directamente en los ejes *x* y *y* de un sistema de coordenadas cartesianas. Trace las CLAS sin planos nodales y determine su tipo de simetría. Trace las CLAS con dos planos nodales y determine su tipo de simetría.

7.10 ¿Cuántos planos de simetría posee una molécula de benceno? ¿Qué benceno policlorado de fórmula $C_6H_nCl_{6-n}$ tiene exactamente cuatro planos de simetría totales?

INFORMACIÓN ADICIONAL 7.1 Representaciones matriciales

El origen de las tablas de caracteres es la representación de los efectos de las operaciones de simetría por medio de matrices. Como ilustración, considere la molécula C_{2v} del SO_2 y los orbitales p_x de valencia

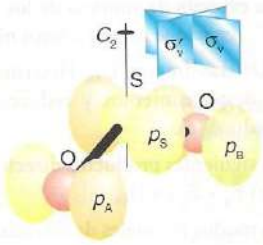


Figura 7.30 Base utilizada para construir la representación en este análisis del SO_2.

de cada átomo (figura 7.30), que denotaremos como p_S, p_A y p_B. Bajo σ_v tiene lugar el cambio $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (p_S, p_B, p_A)$. Podemos expresar esta transformación consecuencia de una reflexión mediante una multiplicación de matrices:

$$(p_S, p_A, p_B)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = (p_S, p_B, p_A)$$

Esta relación puede expresarse de manera más concisa como

$$(p_S, p_A, p_B)\boldsymbol{D}(\sigma_v) = (p_S, p_B, p_A) \text{ donde } \boldsymbol{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

La matriz $\boldsymbol{D}(\sigma_v)$ se denomina **matriz representativa** de la operación σ_v (o simplemente "representativa"). Las matrices representativas toman diferentes formas de acuerdo con la base (el conjunto de orbitales) que se haya adoptado.

Podemos usar la misma técnica para encontrar matrices que reproduzcan las otras operaciones de simetría. Por ejemplo, C_2 tiene el efecto $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (p_S, p_B, p_A)$ y, por tanto, su representativa será

$$\boldsymbol{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

El efecto de σ_v' es cambiar $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_B, -p_A)$ y su representativa será

$$\boldsymbol{D}(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La operación de identidad no tiene efecto en la base y, por consiguiente, su representativa será la matriz unidad:

$$\boldsymbol{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

El conjunto de matrices que representa todas las operaciones del grupo se llama **representación matricial** del grupo para la base particular que se haya elegido. Denotamos esta representación "tridimensional" (es decir, consistente en matrices de 3 × 3) mediante el símbolo $\Gamma^{(3)}$. El descubrimiento de una representación matricial del grupo significa que se ha encontrado una relación entre las manipulaciones simbólicas de las operaciones y las manipulaciones algebraicas que involucran números. Puede verificarse fácilmente que las matrices, cuando se multiplican entre sí, reproducen la tabla de multiplicación del grupo.

El **carácter**, χ (chi), de una operación en una representación matricial particular es la suma de los elementos diagonales de la matriz representativa de cada matriz representativa. Así, en la base que ilustramos los caracteres de las matriz representativas son

$\boldsymbol{D}(E)$	$\boldsymbol{D}(C_2)$	$\boldsymbol{D}(\sigma_v)$	$\boldsymbol{D}(\sigma_v')$
3	−1	1	−3

El carácter de una operación depende de la base.

Las matrices representativas en la base que hemos elegido son tridimensionales, pero un análisis muestra que todas son de la forma

$$\begin{pmatrix} \blacksquare & 0 & 0 \\ 0 & \blacksquare & \blacksquare \\ 0 & \blacksquare & \blacksquare \end{pmatrix}$$

y que las operaciones de simetría nunca mezclan p_S con las otras dos funciones. Esto sugiere que la base puede dividirse en dos partes, una consistente en p_S sola y la otra en (p_A, p_B). Se puede verificar fácilmente que el orbital p_s mismo es una base para la representación unidimensional.

$$\boldsymbol{D}(E) = 1 \quad \boldsymbol{D}(C_2) = -1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v) = 1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = -1$$

que llamaremos $\Gamma^{(1)}$. Los caracteres de esta representación son simplemente

$\boldsymbol{D}(E)$	$\boldsymbol{D}(C_2)$	$\boldsymbol{D}(\sigma_v)$	$\boldsymbol{D}(\sigma_v')$
1	−1	1	−1

Las dos funciones de base restantes constituyen una base para la representación bidimensional $\Gamma^{(2)}$:

$$\boldsymbol{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{D}(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Estas matrices son iguales que las de la representación tridimensional original, excepto por la pérdida del primer renglón y columna. Decimos que la representación tridimensional original se ha **reducido** a la **suma directa** de una representación comprendida por p_S y una representación comprendida por (p_A, p_B). Esta reducción es consistente con la perspectiva del sentido común de que el orbital central desempeña un papel diferente al de los otros dos. La reducción se denota simbólicamente como $\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$.

La representación unidimensional no puede reducirse más, y se denominará **representación irreducible** del grupo. Podemos demostrar que la representación bidimensional es reducible (para esta base) si centramos la atención en las combinaciones lineales $p_1 = p_A + p_B$ y $p_2 = p_A - p_B$.

Las matrices representativas en la nueva base pueden construirse a partir de la anterior. Por ejemplo, como por acción de σ_v, $(p_A, p_B) \rightarrow (p_B, p_A)$, se infiere (al aplicar estas transformaciones a las combinaciones lineales) que $(p_1, p_2) \rightarrow (p_1, -p_2)$. La misma transformación se alcanza al escribir

$$(p_1, p_2)\, \boldsymbol{D}(\sigma_v) \rightarrow (p_1, -p_2) \text{ con } \boldsymbol{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

que da la matriz representativa $\boldsymbol{D}(\sigma_v)$ en la nueva base. Las tres matrices representativas restantes pueden encontrarse de manera similar y la representación completa será

$$\boldsymbol{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Las nuevas matrices representativas se encuentran dispuestas en bloques diagonales de la forma

$$\boldsymbol{D}(E) = \begin{pmatrix} \text{▨} & 0 \\ 0 & \text{▨} \end{pmatrix}$$

y las dos combinaciones no se mezclan con ninguna otra mediante operación alguna del grupo. Por consiguiente, hemos llevado a cabo la reducción de $\Gamma^{(2)}$ a la suma directa de dos representaciones unidimensionales. De esta manera, p_1 comprende

$$\boldsymbol{D}(E) = 1 \quad \boldsymbol{D}(C_2) = 1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v) = -1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = -1$$

que es la misma representación unidimensional que la comprendida por p_S, y p_2 comprende

$$\boldsymbol{D}(E) = 1 \quad \boldsymbol{D}(C_2) = 1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v) = -1 \quad \boldsymbol{D}(\sigma_v') = -1$$

que es una representación unidimensional distinta, la cual denotaremos como $\Gamma^{(1)\prime}$. Será fácil verificar que cada conjunto de matrices de 1×1 es una representación si multiplicamos por pares y se observa que reproducen la tabla de multiplicación original del grupo.

Ahora podemos hacer el vínculo final con el material del capítulo. La tabla de caracteres de un grupo es la lista de los caracteres de todas sus representaciones irreducibles. Hasta este punto hemos encontrado dos representaciones irreducibles para el grupo C_{2v}, cuyos caracteres son

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\Gamma^{(1)}$	1	−1	1	−1
$\Gamma^{(1)\prime}$	1	1	−1	−1

Las dos representaciones irreducibles por lo general se designan como B_1 y A_2, respectivamente. Se usa una A o una B para denotar una representación unidimensional; se utilizará A si el carácter bajo la rotación principal es +1 y B si el carácter es −1. (La letra E denota una representación bidimensional irreducible y la T una representación tridimensional irreducible: todas las representaciones irreducibles de C_{2v} son unidimensionales). De hecho, hay sólo dos especies más de representaciones irreducibles de este grupo, lo cual es consistente con un teorema sorprendente de la teoría de grupos que establece que

Número de especies de simetría = número de clases

En C_{2v} hay cuatro clases (cuatro columnas en la tabla de caracteres), en cuyo caso hay sólo cuatro especies de representaciones irreducibles. La tabla de caracteres completa para este grupo aparece en la tabla 7.4.

Las aplicaciones más importantes de la teoría de grupos en química, la construcción de orbitales adaptados por simetría y el análisis de reglas de selección se basan en el **pequeño teorema de la ortogonalidad**:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi^{(\Gamma')}(C) = 0$$

La suma es sobre las clases C de las operaciones del grupo (las columnas en la tabla de caracteres), $g(C)$ es el número de operaciones en cada clase (como la 2 en $2C_3$ de la tabla de caracteres C_{3v}) y Γ y Γ' son dos representaciones irreducibles *diferentes*. Si Γ y Γ' son las mismas representaciones irreducibles, entonces

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi^{(\Gamma)}(C) = h$$

donde h es el orden del grupo (el número de elementos).

Para encontrar si una representación reducible contiene una representación irreducible dada, utilizaremos una expresión derivada del pequeño teorema de la ortogonalidad. Así, para una operación dada, el carácter de una representación reducible es una combinación lineal de los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo:

$$\chi(C) = \sum_\Gamma c_\Gamma \chi^{(\Gamma)}(C)$$

Para encontrar los coeficientes para una representación Γ' irreducible dada, multiplicamos ambos lados por $g(C)\chi^{(\Gamma')}$ y sumamos sobre todas las clases de operación:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi(C) = \sum_C \sum_\Gamma c_\Gamma g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi^{(\Gamma)}(C)$$

Cuando el lado derecho se suma sobre C, el pequeño teorema de ortogonalidad da 0 para todos los términos para los cuales Γ no es lo mismo que Γ'; sin embargo, como sumamos sobre todas las Γ, se garantiza que estará presente un término con $\Gamma = \Gamma'$. Sólo ese término contribuye y el lado derecho es entonces igual a $hc_{\Gamma'}$. De ello se infiere que

$$c_\Gamma = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi(C)$$

Esta fórmula es de suma importancia para encontrar la descomposición de una representación reducible, ya que Γ puede ser establecida igual a cada representación irreducible en cuestión y los coeficientes c determinados. Ésta toma una forma aún más fácil si sólo deseamos saber si está presente la representación irreducible totalmente simétrica (que por conveniencia denotamos como A_1), ya que todos los caracteres de esa representación son 1, de modo que

$$c_{A_1} = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi(C)$$

Para formar un orbital de especie de simetría Γ formaremos $P\psi$, donde

$$P\psi = \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R)R\psi$$

y R será una operación del grupo. Nótese que las operaciones reales se presentan en la fórmula, no las clases como en las expresiones anteriores. La cantidad P se llama **operador de proyección**. Como un ejemplo de su forma, para proyectar una combinación lineal adaptada por simetría B_1 en el grupo C_{2v}, deberíamos usar

$$\begin{aligned} P &= \chi^{(B_1)}(E)E + \chi^{(B_1)}(C_2)C_2 + \chi^{(B_1)}(\sigma_v)\sigma_v + \chi^{(B_1)}(\sigma_v')\sigma_v' \\ &= E - C_2 + \sigma_v - \sigma_v' \end{aligned}$$

Introducción a los compuestos de coordinación

8

Los complejos metálicos, en los que un único átomo o ion metálico central se encuentra rodeado por varios ligantes, desempeñan un papel importante en química inorgánica, especialmente para los elementos del bloque *d*. En este capítulo se estudiarán los arreglos estructurales comunes para los ligantes que rodean un átomo metálico central y las formas isoméricas posibles.

En el contexto de la química de coordinación de los metales, el término **complejo** implica un átomo o ion metálico central rodeado por un conjunto de ligantes. Un **ligante** es un ion o molécula que puede tener una existencia independiente. Un ejemplo de un complejo es $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, en el que el ion Co^{3+} está rodeado por seis ligantes NH_3. Haremos uso del término **compuesto de coordinación** para referirnos a un complejo neutro o un compuesto iónico en el que al menos uno de los iones sea complejo; así, tanto $Ni(CO)_4$ (**1**) como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (**2**) pueden definirse como compuestos de coordinación. Un complejo es una combinación de un ácido de Lewis (el átomo metálico central) con cierto número de bases de Lewis (los ligantes). El átomo en la base de Lewis (el ligante) que se enlaza al átomo central se denomina **átomo donador**, debido a que cede los electrones utilizados en la formación del enlace; de este modo, O es el átomo donador cuando el H_2O actúa como ligante. El átomo o ion metálico, el ácido de Lewis del complejo, es el **átomo aceptor**. Todos los metales de todos los bloques de la tabla periódica forman complejos.

Alfred Werner, quien se especializó en estereoquímica orgánica, identificó las características principales de las estructuras geométricas de los complejos metálicos. Werner combinó la interpretación del isomerismo óptico y geométrico, los patrones de reactividad y datos acerca de la conductancia en trabajos que siguen siendo un modelo de cómo utilizar efectiva e imaginativamente las evidencias físicas y químicas. Los llamativos colores de muchos compuestos de coordinación de los metales *d* y *f*, que reflejan sus estructuras electrónicas, fueron un misterio para Werner. Esta característica únicamente se aclaró hasta el periodo de 1930 a 1960, al aplicarse a tal problema la descripción de la estructura electrónica en función de los orbitales. En el capítulo 19 se analiza la estructura electrónica de los complejos metálicos *d* y en el 22 la de los complejos metálicos *f*.

Las estructuras geométricas de los complejos metálicos pueden determinarse actualmente de muchas maneras adicionales a las que Werner tuvo a su alcance. Cuando se pueden hacer crecer monocristales de un compuesto, la difracción de rayos X (sección 6.1) da las formas, las distancias de enlace y los ángulos precisos. La resonancia magnética nuclear (sección 6.5) puede utilizarse para estudiar complejos con tiempos de vida superiores a microsegundos. Los complejos con periodos de vida muy corta, comparable con los choques de difusión en solución (unos cuantos nanosegundos), se puede hacer uso de la espectroscopia vibracional y electrónica. Es posible deducir las geometrías de los complejos de larga vida en solución —como los complejos clásicos de Co(III), Cr(III), Pt(II) y muchos compuestos organometálicos— si se analizan patrones de reactividad e isomería. Este método fue utilizado originalmente por Werner, y todavía hoy nos enseña mucho acerca de la química sintética de los compuestos y sirve de ayuda para establecer sus estructuras.

Constitución y geometría

8.1 Números de coordinación bajos

8.2 Números de coordinación intermedios

8.3 Números de coordinación superiores

8.4 Complejos polimetálicos

Ligantes y nomenclatura

8.5 Ligantes representativos

8.6 Nomenclatura

Isomería y quiralidad

8.7 Complejos planos cuadrados

8.8 Complejos tetraédricos

8.9 Complejos dipiramidales trigonales y piramidales cuadrados

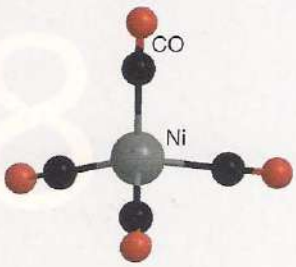
8.10 Complejos octaédricos

8.11 Quiralidad del ligante

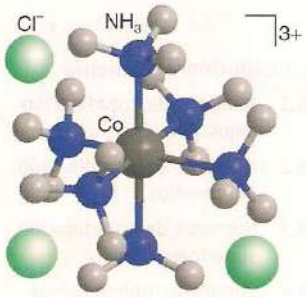
LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

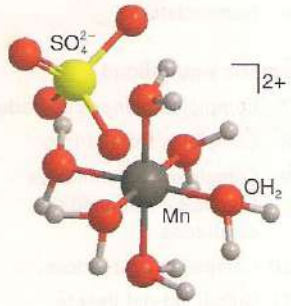
PROBLEMAS



1 $Ni(CO)_4$



2 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$



3 $[Mn(OH_2)_6]SO_4$

Constitución y geometría

Puntos clave: En un complejo de esfera interna, los ligantes se unen directamente al ion metálico central: el número de ligantes depende del tamaño del metal, la identidad de los ligantes y las interacciones electrónicas.

En lo que normalmente se entiende por un complejo, con mayor precisión un **complejo de esfera interna**, los ligantes se unen directamente al átomo o ion metálico central. Estos ligantes forman la ***esfera de coordinación primaria*** *del complejo y su número se denomina* **número de coordinación** del átomo metálico central. Al igual que en los sólidos, puede haber una amplia diversidad de números de coordinación, y la capacidad de los complejos para alcanzar números de coordinación de hasta 12 es el origen de su riqueza estructural y diversidad química.

Aunque este texto se concentra en los complejos de esfera interna, se debe tener en cuenta que los cationes complejos pueden asociarse electrostáticamente con ligantes aniónicos (y con moléculas de disolvente, por medio de otras interacciones débiles) sin desplazamiento de los ligantes ya existentes. El producto de esta asociación se denomina **complejo de esfera externa**. Por ejemplo, para los iones $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ y SO_4^{2-}, la concentración de equilibrio del complejo de esfera externa $\{[Mn(OH_2)_6]^{2+}\ SO_4^{2-}\}$ (**3**) puede, dependiendo de su concentración, exceder la del complejo de esfera interna $[Mn(OH_2)_5\ SO_4]$, en el que el ligante SO_4^{2-} está unido directamente al ion metálico. Es conveniente recordar que la mayoría de los métodos para medir equilibrios de formación de complejos no distinguen entre la formación del complejo de esfera externa o de esfera interna, sino que simplemente detectan la suma de todos los ligantes enlazados. Se puede sospechar que existe complejación de esfera externa cuando el metal y los ligantes tienen cargas opuestas.

El número de coordinación de un átomo o ion metálico no es siempre evidente a partir de la composición del sólido, pues las moléculas del disolvente y las especies que actúen como ligantes sólo pueden ocupar espacios del interior de la estructura sin que existan enlaces directos con el ion metálico. Por ejemplo, la difracción de rayos X muestra que $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ contiene al complejo neutro $[Co(Cl)_2(OH_2)_4]$ y que dos moléculas no coordinadas de H_2O ocupan posiciones bien definidas en el cristal. Estas moléculas adicionales de disolvente se denominan **disolvente de cristalización (aguas de cristalización en este caso)**.

Tres factores determinan el número de coordinación de un complejo:

1 El tamaño del ion o átomo central.
2 Las interacciones estéricas entre los ligantes.
3 Interacciones electrónicas entre el ion o el átomo central y los ligantes.

En general, los grandes radios de los átomos e iones de la parte inferior de la tabla periódica favorecen números de coordinación elevados. Por razones estéricas similares, los ligantes voluminosos suelen conducir a números de coordinación bajos, en particular si los ligantes también están cargados (entrando también en juego interacciones electrostáticas no favorables). Los números de coordinación altos son también más frecuentes a la izquierda de un periodo, donde los iones tienen radios más grandes, y son especialmente comunes cuando el ion metálico posee sólo unos cuantos electrones debido a que un número pequeño de electrones de valencia se traduce en una mayor aceptación de electrones provenientes de las bases de Lewis; un ejemplo es el $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Los números de coordinación bajos se encuentran a la derecha del bloque *d*, particularmente si los iones son ricos en electrones; un ejemplo es $[PtCl_4]^{2-}$. Tales átomos son menos capaces de aceptar electrones de cualquier base de Lewis que sea un ligante potencial. Los números de coordinación bajos se presentarán si los ligantes pueden formar enlaces múltiples con el metal central, como en el caso del MnO_4^- y del CrO_4^{2-}, ya que los electrones proporcionados por cada ligante tienden a excluir la conexión de más ligantes. Estas preferencias para el número de coordinación se consideran con mayor detalle en el capítulo 19.

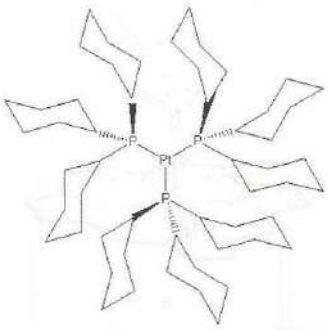
8.1 Números de coordinación bajos

Puntos clave: Los cationes Cu^+ y Ag^+ forman complejos dicoordinados, los cuales pueden dar cabida fácilmente a más ligantes cuando éstos se hallan disponibles. Los complejos pueden tener números de coordinación mayores de lo que sus fórmulas empíricas sugieren.

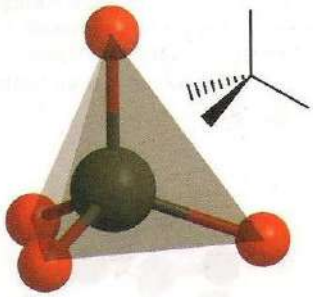
Los complejos metálicos con número de coordinación 2 mejor conocidos que se forman en condiciones normales de laboratorio son las especies lineales de los iones del grupo 11. Los compuestos lineales dicoordinados con dos ligantes idénticos simétricos tienen simetría $D_{\infty h}$, como el complejo $[AgCl_2]^-$ —al que se le atribuye la disolución del cloruro de plata sólido en soluciones acuosas con exceso de Cl^-—, y también el dimetil mercurio, Me—Hg—Me. Se conoce también una serie de complejos lineales de Au(I) de fórmula LAuX, donde X es un halógeno y L una base neutra de Lewis, como una fosfina sustituida, R_3P, o un tioéter, R_2S. Los complejos dicoordinados suelen aceptar ligantes adicionales para formar complejos tricoordinados o tetracoordinados.

Una fórmula que sugiera un cierto número de coordinación en un compuesto sólido podría encubrir una cadena polimérica con mayor número de coordinación. Por ejemplo, el CuCN parece tener un número de coordinación de 1, pero de hecho se presenta como cadenas lineales —Cu—CN—Cu—CN— en las que el número de coordinación del cobre es 2.

La tricoordinación es rara en los complejos metálicos, pero se puede presentar con ligantes voluminosos como la triciclohexilosfina, como en $[Pt(PCy_3)_3]$ (**4**), donde Cy indica ciclohexilo ($-C_6H_{11}$), con una disposición trigonal para los ligantes. Los compuestos MX_3, donde X es un halógeno, suelen ser cadenas o redes con mayor número de coordinación con ligantes compartidos. Los complejos tricoordinados con tres ligantes idénticos simétricos normalmente exhiben simetría D_{3h}.



4 $[Pt(Pcy_3)]$, cy=*cyclo*-C_6H_{11}



5 Complejo tetraédrico, T_d

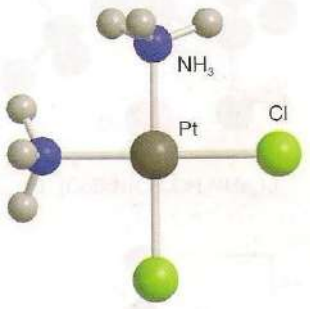
8.2 Números de coordinación intermedios

La clase más importante de los complejos de los iones metálicos es aquella que involucra números de coordinación intermedios: cuatro, cinco y seis. Ésta incluye la inmensa mayoría de complejos en solución y casi todos los complejos biológicamente importantes.

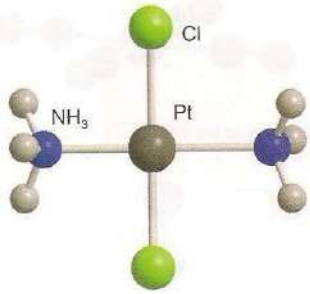
(a) Tetracoordinación

Puntos clave: Los complejos tetraédricos predominarán sobre los complejos coordinados superiores si el átomo central es pequeño o los ligantes grandes; los complejos planos cuadrados se observan típicamente en metales con configuraciones d^8.

La coordinación cuatro está presente en un gran número de compuestos. Los complejos tetraédricos con aproximadamente simetría T_d (**5**) predominarán sobre números de coordinación más altos si el átomo central es pequeño y los ligantes son grandes (como Cl^-, Br^- e I^-), pues las repulsiones ligante-ligante contrarrestan la ventaja energética de formar más enlaces metal–ligante. Los complejos tetracoordinados de los bloques *s* y *p* sin pares no compartidos sobre el átomo central, como $[BeCl_4]^{2-}$, $[BF_4]^-$ y $[SnCl_4]$, son casi siempre tetraédricos, y son comunes los complejos tetraédricos de los oxoaniones de los átomos metálicos a la izquierda del bloque *d* en estados de oxidación altos, tal como el $[MoO_4]^{2-}$. Algunos ejemplos de complejos tetraédricos de los grupos 5 al 11 son $[VO_4]^{3-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$, $[FeCl_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[NiBr_4]^{2-}$ y $[CuBr_4]^{2-}$.



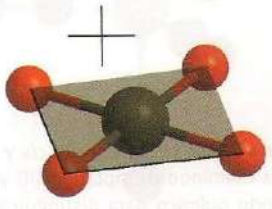
6 *cis*-$[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$



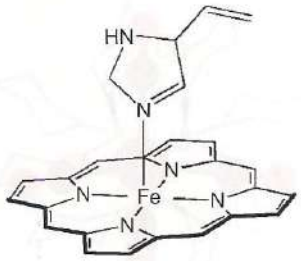
7 *trans*-$[Pt(Cl)_2(NH_3)_2]$

Werner estudió una serie de complejos tetracoordinados de Pt(II) obtenidos de las reacciones del $PtCl_2$ con NH_3 y HCl. Para un complejo de fórmula MX_2L_2, solamente se podrá esperar un isómero si la especie es tetraédrica, pero se esperarán dos isómeros si es plana cuadrada , como (**6**) y (**7**). Como Werner pudo aislar dos isómeros no electrolitos de fórmula $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, concluyó que no podían ser tetraédricos sino que eran planos cuadrados (**8**). El complejo cuyos ligantes en vértices adyacentes del cuadrado son iguales se denomina isómero *cis* (**6**, grupo de puntos C_{2v}) y el que los tiene iguales en vértices opuestos es el isómero *trans* (**7**, D_{2h}). La existencia de arreglos espaciales diferentes de los mismos ligantes se denomina **isomería geométrica**, la cual no sólo tiene interés académico: los complejos de platino se utilizan en la quimioterapia del cáncer y se sabe que solamente los complejos *cis*-Pt(II) pueden enlazarse a las bases del ADN por el tiempo suficiente para que sean efectivos. Los complejos planos cuadrados con cuatro ligantes simétricos idénticos tienen simetría D_{4h}.

Rara vez se encuentran complejos cuadrados planos en los complejos de los bloques *s* y *p*, pero abundan para los complejos d^8 de los elementos pertenecientes a los metales de las series 4*d* y 5*d*, como Rh^+, Ir^+, Pd^{2+}, Pt^{2+} y Au^{3+}, que son invariablemente planos cuadrados. Para metales 3*d* con configuraciones d^8 (por ejemplo, Ni^{2+}), la geometría plana cuadrada se ve favorecida por los ligantes que pueden formar enlaces π al aceptar electrones del átomo metálico, como en $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (véase sección 19.1). Algunos ejemplos de complejos planos cuadrados de



8 Complejo plano cuadrado, D_{4h}



9

los grupos 9, 10 y 11 son: $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, *trans*-$[Ir(PMe_3)_2(CO)Cl]$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ y $[AuCl_4]^-$. También se puede forzar a que exista una geometría plano-cuadrada por medio de la complejación de un átomo central con un ligante que contenga un anillo rígido de cuatro átomos donadores, de manera muy similar a la formación de un complejo con la porfirina (**9**).

Ejemplo 8.1 Identificación de isómeros a partir de evidencia química

Utilice las reacciones que aparecen en la figura 8.1 para mostrar cómo pueden asignarse las geometrías *cis* y *trans* de un par de complejos de platino.

Respuesta El isómero *cis* diaminodicloro reacciona con Ag_2O y pierde Cl^-, y el producto adiciona un dianión oxalato ($C_2O_4^{2-}$) en posiciones contiguas. El isómero *trans* pierde Cl^-, pero el producto no puede desplazar los dos ligantes OH^- con un único anión $C_2O_4^{2-}$. Una explicación razonable es que el anión $C_2O_4^{2-}$ no puede atravesar el plano cuadrado para "puentear" dos posiciones *trans*. Esta conclusión está sustentada por la cristalografía de rayos X.

Autoevaluación 8.1 Los dos isómeros planos cuadrados de $[Pt(PR_3)_2BrCl]$ (donde PR_3 es una trialquilfosfina) tienen espectros RMN de ^{31}P diferentes (figura 8.2). Para este ejercicio, se ignora el acoplamiento con ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$ al 33% de abundancia). Un isómero (A) muestra una señal en resonancia de ^{31}P única, mientras que el otro (B) muestra dos señales, cada una de las cuales se desdobla en un doblete por medio del segundo núcleo de ^{31}P. ¿Qué isómero es *cis* y cuál es *trans*?

(b) Pentacoordinación

Puntos clave: En ausencia de ligantes polidentados que refuercen la geometría, las energías de las diversas geometrías de complejos pentacoordinados difieren poco entre ellas, y tales complejos son frecuentemente fluxionales.

Los complejos pentacoordinados, los cuales son menos comunes que los complejos tetra o hexacoordinados, suelen ser piramidales cuadrados o dipiramidales trigonales. Un complejo

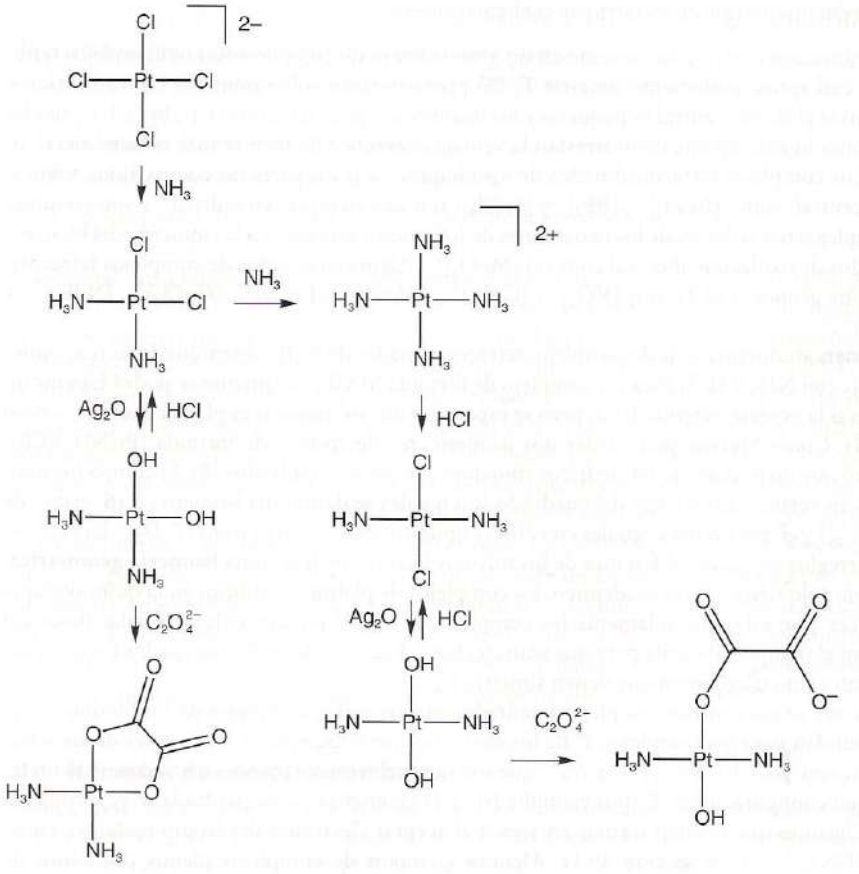


Figura 8.1 Preparación del *cis* y *trans*-diaminodicloroplatino (II) y un método químico para distinguir los isómeros.

piramidal cuadrado tendría simetría C_{4v} si todos los ligantes fueran idénticos, y el complejo dipiramidal trigonal tendría simetría D_{3h} con ligantes idénticos. Las geometrías distorsionadas que se generan a partir de estas geometrías ideales son comunes, y se conocen estructuras en cualquier punto entre ellas. Una forma dipiramidal trigonal minimiza las repulsiones ligante-ligante, pero las restricciones estéricas en los ligantes que se pueden unir en más de un sitio al átomo metálico puede favorecer una estructura piramidal cuadrada. Por ejemplo, la pentacoordinación piramidal cuadrada se presenta entre las porfirinas, que son biológicamente importantes; en ellas, el sistema anular del ligante refuerza una estructura plana cuadrada y un quinto ligante se coordina por arriba del plano. La estructura (**9**) muestra el centro activo de la mioglobina, la proteína que transporta al oxígeno; la ubicación del átomo de Fe sobre el plano del anillo es importante para su función (sección 26.7). En algunos casos, la pentacoordinación se induce por medio de un ligante polidentado que contiene un átomo donador que puede enlazarse en la posición axial de una dipirámide trigonal, cuyos átomos donadores restantes se coordinan a las tres posiciones ecuatoriales (**10**). Se dice que los ligantes que fuerzan una estructura dipiramidal trigonal de esta manera poseen forma de **trípode.**

Las energías de las distintas geometrías de los complejos pentacoordinados a menudo difieren poco entre sí. La fragilidad de este equilibrio se resalta por el hecho de que el $[Ni(CN)_5]^{3-}$ puede existir tanto en la conformación piramidal cuadrada (**11**) como en la dipiramidal trigonal en el mismo cristal. En una solución, los complejos dipiramidales trigonales con ligantes monodentados suelen ser muy fluxionales (esto es, son capaces de torcerse en diversas formas), de modo que un ligante que es axial en un momento se vuelve ecuatorial al siguiente: la conversión de una estereoquímica a otra puede ocurrir por medio de una **seudorrotación de Berry** (figura 8.3). Por ejemplo, el complejo neutro $[Fe(CO)_5]$ es dipiramidal trigonal en el cristal; sin embargo, en solución los ligantes intercambian sus posiciones axiales y ecuatoriales con una rapidez tal que rebasa la escala de tiempo de medición de la RMN (por lo que en este experimento todos los ligantes son equivalentes); no obstante, el intercambio resulta ser lento en relación a una escala de tiempo que maneja el IR (en donde sí se pueden distinguir los diferentes ligantes).

(c) Hexacoordinación

Puntos clave: La inmensa mayoría de los complejos hexacoordinados son octaédricos o tienen formas que presentan ligeras distorsiones de un octaedro.

La hexacoordinación es el arreglo más común para los complejos metálicos y se encuentra en los compuestos de coordinación metálicos *s*, *p*, *d* y *f*. Casi todos los compuestos hexacoordinados son octaédricos (**13**) si se considera a los ligantes como estructuras puntuales. Un arreglo de ligantes octaédrico (O_h) es altamente simétrico (figura 8.4), y es de particular importancia no sólo por encontrarse en muchos complejos de fórmula ML_6, sino también porque con él se inician los estudios de los complejos con menor simetría, como los mostrados en la figura 8.5. La desviación de la simetría O_h más simple es la tetragonal (D_{4h}) y se presenta cuando dos ligantes sobre un eje difieren de los otros cuatro; estos dos ligantes, que son *trans* entre sí, pueden estar más cerca del metal que los otros cuatro o también, más comúnmente, más lejos. Para la configuración d^9 (particularmente para los complejos de Cu^{2+}), puede ocurrir una distorsión tetragonal incluso cuando todos los ligantes sean idénticos debido a un efecto inherente conocido

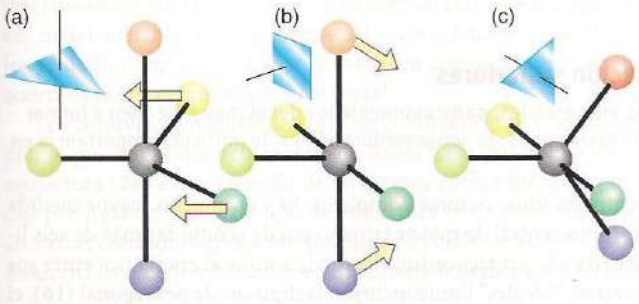


Figura 8.3 Seudorrotación de Berry en la que (a) un complejo dipiramidal trigonal $Fe(CO)_5$ se distorsiona en (b) un isómero piramidal cuadrado, el cual (c) se convierte de nuevo en dipiramidal trigonal, con los dos ligantes que al inicio eran axiales ahora convertidos en ecuatoriales.

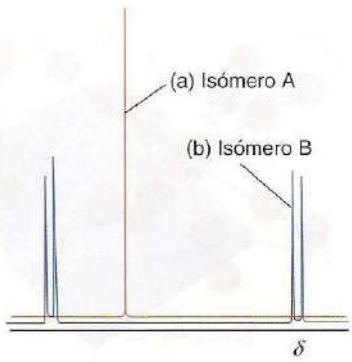
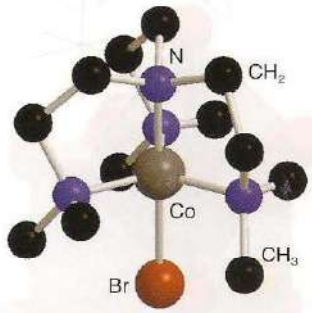
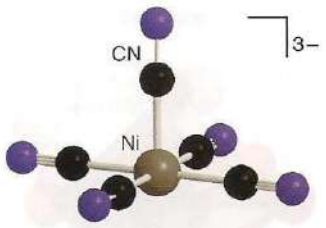


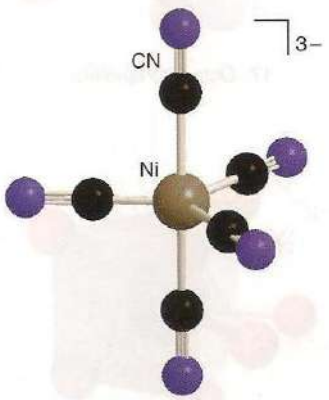
Figura 8.2 Espectros de RMN de ^{31}P idealizados de los dos isómeros de $[PtBrCl(PR_3)_2]$. No se muestra la estructura fina debida al Pt.



10 $[CoBrN(CH_2CH_2NMe_2)_3]$



11 $[Ni(CN)_5]^{3-}$, piramidal cuadrado



12 $[Ni(CN)_5]^{3-}$, dipiramidal trigonal

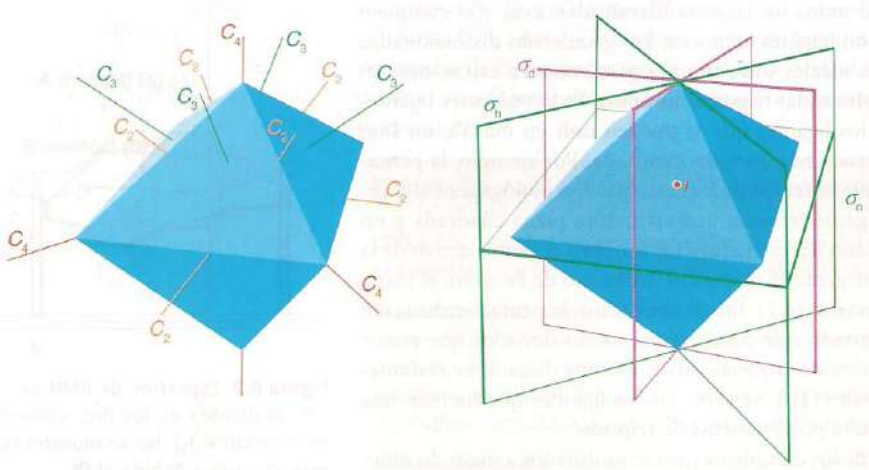


Figura 8.4 El altamente simétrico arreglo octaédrico de seis ligantes alrededor de un metal central y los correspondientes elementos de simetría de un octaedro.

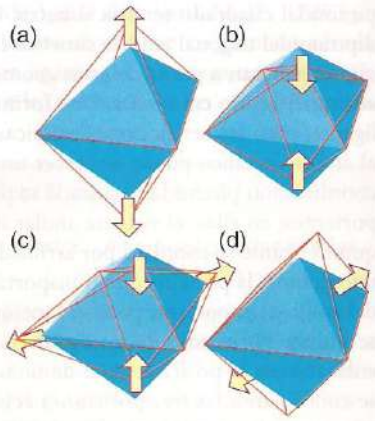
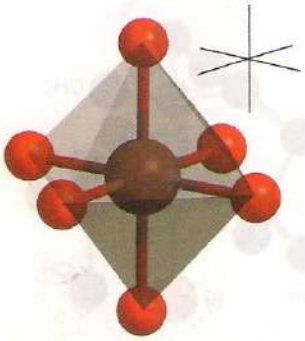
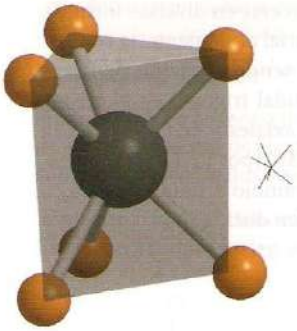


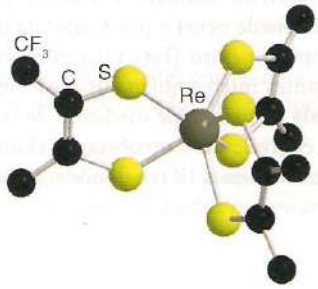
Figura 8.5 Distorsiones de un octaedro regular: (a) y (b) distorsiones tetragonales, (c) distorsión rómbica, y (d) distorsión trigonal.



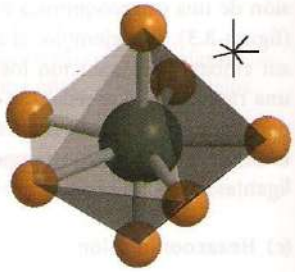
13 Complejo octaédrico, O_h



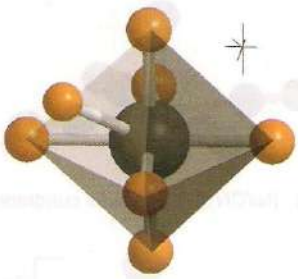
14 Prisma trigonal, D_{3h}



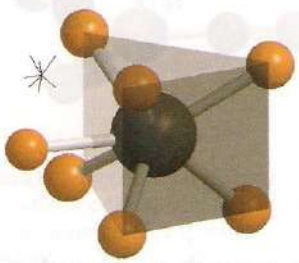
15 $[Re(SC(CF_3)=C(CF_3)S)_3]$



16 Dipirámide pentagonal, D_{5h}



17 Octaedro apicado



18 Prisma trigonal apicado

como distorsión de Jahn-Teller (sección 19.1). También pueden ocurrir distorsiones rómbicas (D_{2h}), en las que un par *trans* de ligantes se encuentra cerca y otro par *trans* de ligantes lejos. Las distorsiones trigonales (D_{3d}) suceden cuando dos caras opuestas del octaedro se separan y dan lugar a una gran familia de estructuras intermedias entre las octaédricas normales y las prismáticas trigonales (**14**).

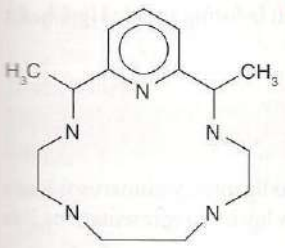
Los complejos prismático trigonales (D_{3h}) no son comunes, pero se han encontrado en MoS_2 y WS_2 sólidos; el prisma trigonal es también la forma de varios complejos con la fórmula $[M(S_2C_2R_2)_3]$ (**15**). Se han podido aislar también complejos prismático trigonales d^0 como el $[Zr(CH_3)_6]^{2-}$. Estas estructuras requieren **ligantes donadores** σ muy pequeños, los cuales se unen mediante un enlace σ con el átomo central, o interacciones ligante-ligante favorecidas que puedan forzar al complejo a un prisma trigonal; tales interacciones ligante-ligante a menudo se presentan cuando los ligantes contienen átomos de azufre, los cuales pueden formar enlaces covalentes entre sí.[1]

8.3 Números de coordinación superiores

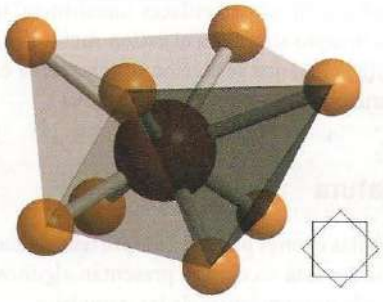
Puntos clave: Los átomos e iones más grandes, particularmente los del bloque *f*, tienden a formar complejos con números de coordinación altos; la nonacoordinación es de particular importancia en el bloque *f*.

La heptacoordinación se encuentra en unos cuantos complejos 3*d* y en mucho mayor medida en complejos 4*d* y 5*d*, donde el átomo central de mayor tamaño puede acomodar más de seis ligantes. Dicha coordinación recuerda a la pentacoordinación en la similitud energética entre sus diversas geometrías. Estas geometrías "ideales" límite incluyen la dipirámide pentagonal (**16**), el octaedro apicado (**17**) y el prisma trigonal apicado (**18**); en cada una de las dos últimas, el sépti-

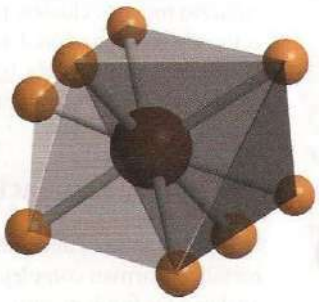
[1] Se puede encontrar un modelo teórico general para la estructura de complejos prismático trigonales hexacoordinados en K. Seppelt, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 147.



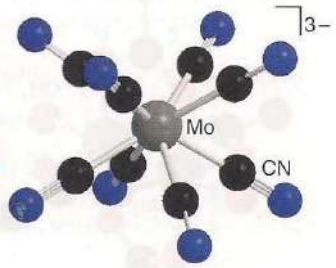
19



20 Antiprisma cuadrado, D_4



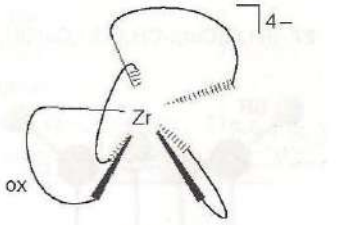
21 Dodecaedro



22 $[Mo(CN)_6]^{3-}$

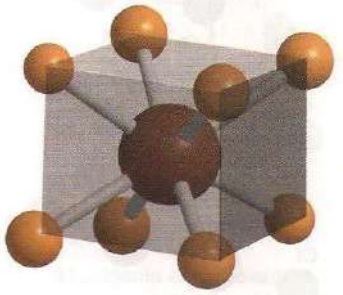
mo ligante apicado ocupa una cara. Existen varias estructuras intermedias y su interconversión suele ser rápida a temperatura ambiente. Como ejemplos se tienen $[Mo(CNR)_7]^{2+}$, $[ZrF_7]^{3-}$, $[TaCl_4(PR_3)_3]$ y $[ReOCl_6]^{2-}$ del bloque *d* y $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$ del bloque *f*. Un método para forzar la hepta sobre la hexacoordinación para los elementos más ligeros consiste en sintetizar un anillo de cinco átomos donadores (**19**) para ocupar así las posiciones ecuatoriales, dejando libres las axiales para dar cabida a dos ligantes más.

La octacoordinación muestra también falta de rigidez estereoquímica. Los compuestos con este número de coordinación pueden ser antiprismáticos cuadrados (**20**) en un cristal pero dodecaédricos (**21**) en otro. Dos ejemplos de complejos con estas geometrías se muestran en (**22**) y (**23**), respectivamente. La geometría cúbica (**24**) es rara.



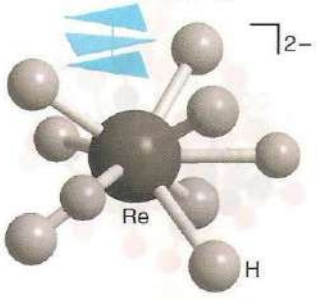
23 $[Zr(ox)_4]^{4-}$

La nonacoordinación es importante en las estructuras de elementos del bloque *f*, pues sus iones relativamente grandes pueden actuar como anfitriones de un gran número de ligantes. Un simple ejemplo de complejo lantanoide con nonacoordinación es el $[Nd(OH_2)_9]^{3+}$. Más de estos ejemplos complejos lo son los sólidos MCl_3, con M desde La hasta Gd, donde se consigue un número de coordinación nueve a través de puentes metal–halogenuro–metal (sección 22.4). Un ejemplo de coordinación nueve en el bloque *d* es $[ReH_9]^{2-}$ (**25**), que tiene ligantes lo suficientemente pequeños para alcanzar este número de coordinación.



24 Cubo

Las coordinaciones con diez y doce ligantes se presentan en complejos de los iones M^{3+} del bloque *f*. Entre los ejemplos se encuentra $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ (**26**), formado en la reacción de las sales de Ce(IV) con ácido nítrico. Cada ligante NO_3^- está enlazado al átomo metálico por medio de dos átomos de O; asimismo, un ejemplo de complejo decacoordinado es $[Th(ox)_4(OH_2)_2]^{4-}$, en el que cada ligante ion oxalato (ox, $C_2O_4^{2-}$) aporta dos átomos donadores de O. Estos números de coordinación altos son raros con iones de los bloques *s*, *p* y *d*.



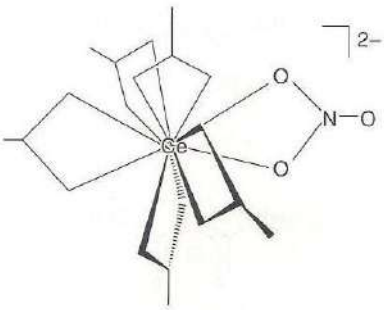
25 $[ReH_9]^{2-}$, D_{3h}

8.4 Complejos polimetálicos

Punto clave: Los complejos polimetálicos se clasifican como clusters metálicos si contienen enlaces M–M o como complejos jaula si contienen átomos metálicos puenteados por los ligantes.

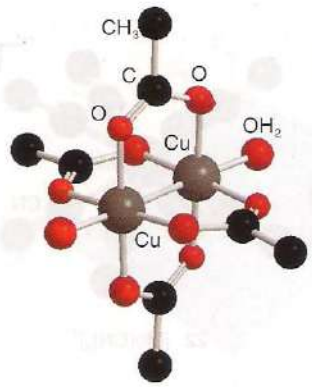
Los complejos polimetálicos son complejos que contienen más de un átomo metálico. En algunos casos, los átomos del metal se mantienen unidos por ligantes puente, en otros hay enlaces metal-metal directos y en otros más se pueden encontrar ambos tipos de enlace. El término **cluster metálico** suele reservarse para designar complejos polimetálicos en los que hay enlaces directos metal-metal que forman estructuras cerradas triangulares o mayores. Cuando los enlaces metal-metal no están presentes , los complejos polimetálicos suelen denominarse **complejos jaula** (o *compuestos jaula*).[2] Se conocen complejos polimetálicos para todos los números de coordinación y geometrías de los metales.

Los complejos jaula pueden formarse con una gran variedad de ligantes aniónicos; por ejemplo, se pueden mantener unidos dos iones Cu^{2+} por medio de puentes de ion acetato (**27**). La estructura (**28**) es un ejemplo de estructura cúbica formada por cuatro átomos de Fe puenteados por ligantes RS^-. Este tipo de estructura es de gran importancia biológica, pues interviene en varias reacciones redox bioquímicas (sección 26.8). Con la llegada de técnicas estructurales modernas, como los difractómetros automáticos de rayos X y la RMN multinuclear, se han des-

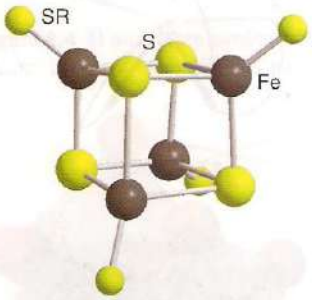


26 $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$

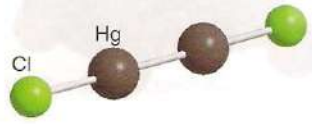
[2] El término *compuesto jaula* tiene diversos significados en química inorgánica que es importante distinguir; por ejemplo, otro uso del término es como sinónimo de un compuesto clatrato (un compuesto de inclusión, en el que una especie es atrapada en una jaula formada por moléculas de otra especie).



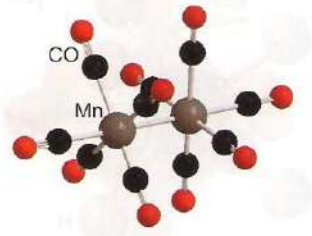
27 $[(H_2O)Cu(\mu\text{-}CH_3CO_2)_4Cu(OH_2)]$



28 $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$



29 $[Hg_2Cl_2]$ $D_{\infty h}$



30 $[(OC)_5MnMn(CO)_5]$

cubierto muchos clusters polimetálicos con enlaces metal-metal que han dado lugar a un área activa de investigación. Un ejemplo simple es el catión mercurio(I), Hg_2^{2+} y complejos derivados de éste, como el $[Hg_2(Cl)_2]$ (**29**), que se escribe comúnmente en la forma simple Hg_2Cl_2. En (**30**) se muestra un cluster metálico que contiene ligantes CO.

Ligantes y nomenclatura

Una gran cantidad de moléculas e iones pueden comportarse como ligantes, y numerosos iones metálicos forman complejos. En esta sección se presentan algunos ligantes representativos y se analizan los fundamentos de la nomenclatura de los complejos.

8.5 Ligantes representativos

Puntos clave: Los ligantes polidentados pueden formar quelatos; a su vez, un ligante bidentado con un ángulo de indentación pequeño puede generar distorsiones de las estructuras estándar.

La tabla 8.1 proporciona los nombres y fórmulas de varios ligantes simples que son comunes y la tabla 8.2 indica los prefijos utilizados comúnmente. Algunos de estos ligantes sólo tienen un único par de electrones donador y únicamente un punto de enlace con el metal: tales ligantes se clasifican como **monodentados** (*de un diente*, en latín). Los ligantes que tienen más de un pun-

Tabla 8.1 Ligantes típicos y sus nombres

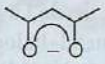
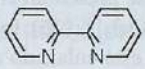
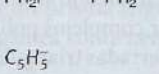
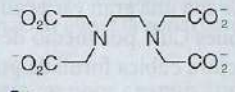
Nombre	Fórmula	Abreviatura	Átomos donadores	Número de donadores
Acetilacetonato		acac	O	2
Amino	NH_3		N	1
Acuo	H_2O		O	1
2,2-Bipiridino		bipy	N	2
Bromo	Br^-		Br	1
Carbonato	CO_3^{2-}		O	1 o 2
Carbonil	CO		C	1
Cloro	Cl^-		Cl	1
Ciano	CN^-		C	1
Dietilentriamino	$NH(CH_2CH_2NH_2)_2$	dien	N	3
Bis(difenilfosfino)etano		dppe	P	2
Bis(difenilfosfina)metano		dppm	P	2
Ciclopentadienil	$C_5H_5^-$	Cp	C	5
Etilendiamino (1,2-diaminoetano)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	en	N	2
Etilendiaminotetraacetato		edta	N, O	2N, 4O
Fluoro	F^-		F	1
Glicinato	$NH_2CH_2CO_2^-$	gly	N, O	1N, 1O
Hidruro	H^-		H	1
Hidroxo	OH^-		O	1
Yodo	I^-		I	1

Tabla 8.1 (*continuación*)

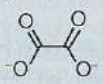
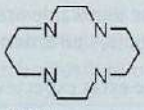
Nombre	Fórmula	Abreviatura	Átomos donadores	Número de donadores
Isotiocianato	NCS^-		N	1
Nitrato	NO_3^-		O	1 o 2
Nitrito	NO_2^-		O	1
Nitro	NO_2^-		N	1
Oxo	O^{2-}		O	1
Oxalato		ox	O	2
Piridino		py	N	1
Sulfido	S^{2-}		S	1
Tetraazaciclotetradecano		cyclam	N	4
Tiocianato	SCN^-		S	1
Tiolato	RS^-		S	1
Triaminotriethilamino	$N(CH_2CH_2NH_2)_3$	tren	N	4
Triciclohexilfosfino	$P(C_6H_{11})_3$	PCy_3	P	1
Trietilfosfino	$P(C_2H_5)_3$	PEt_3	P	1
Trimetilfosfino	$P(CH_3)_3$	PMe_3	P	1
Trifenilfosfino	$P(C_6H_5)_3$	PPh_3	P	1

Tabla 8.2 Prefijos utilizados para nombrar complejos

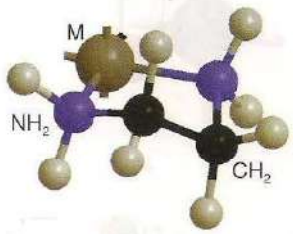
Prefijo	Significado
Mono-	1
di-, bis-	2
tri-, tris-	3
tetra-, tetrakis-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10
undeca-	11
dodeca-	12

to de enlace se clasifican como **polidentados**, los que tienen dos puntos de enlace se conocen como **bidentados**, los de tres **tridentados**, etcétera.

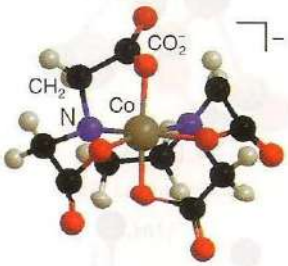
Los ligantes **ambidentados** tienen más de un átomo donador potencial. Un ejemplo es el ion tiocianato (NCS^-), que puede unirse a un átomo metálico por medio del átomo de N para producir complejos de isotiocianato, o por medio del átomo de S, para generar lo de tiocianato. Otro ejemplo de ligante ambidentado es el NO_2^-: como $M—NO_2^-$ el ligante es nitro y como $M—ONO^-$ es nitrito.

Los ligantes polidentados pueden producir un **quelato** (*garra* en griego), un complejo en el cual un ligante forma un anillo que incluye al átomo metálico. Un ejemplo es el ligante bidentado etilendiamino (en, $NH_2CH_2CH_2NH_2$), que integra un anillo de cinco miembros cuando los dos átomos N se enlazan al mismo átomo metálico (**31**). Es importante destacar que los ligantes quelatantes normales sólo se enlazan con el metal en dos posiciones de coordinación adyacentes, de manera *cis*. El ligante hexadentado llamado ácido etilenodiaminotetraacético, al igual que su anión (edta, $(^-O_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2^-)_2$), puede enlazarse en seis sitios (en dos átomos N y cuatro átomos O) y puede formar un elaborado complejo con cinco anillos de cinco miembros (**32**). Este ligante se utiliza para atrapar iones metálicos, como los Ca^{2+}, en agua "dura". La tabla 8.1 incluye algunos de los ligantes quelatantes más comunes.

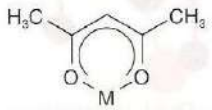
En un quelato formado a partir de un ligante orgánico saturado, como el etilendiamino, un anillo de cinco miembros puede plegarse en una conformación que conserve los ángulos tetraédricos en el interior del ligante y consiga asimismo un ángulo L—M—L de 90°, que es el típico ángulo de los complejos octaédricos. Los anillos de seis miembros pueden estar favorecidos estéricamente o por deslocalización electrónica a través de sus orbitales π; por ejemplo, las β-dicetonas bidentadas se coordinan en su forma de enolato y forman estructuras anulares de seis miembros (**33**). Un ejemplo importante es el anión acetilacetonato (acac, $CH_3COCHCOCH_3^-$ (**34**)). Como los aminoácidos bioquímicamente importantes pueden formar anillos de cinco o seis miembros, también éstos se quelatan con facilidad.



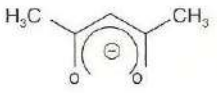
31 Ligante etilenodiamino (en) enlazado a M



32 $[Co(edta)]^-$



33



34

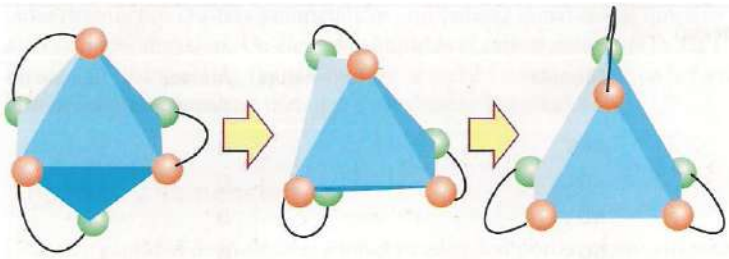
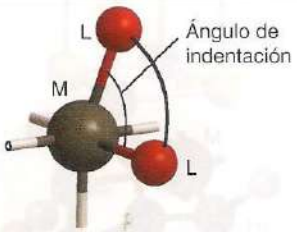


Figura 8.6 Un ligante quelatante que sólo permite un ángulo de indentación pequeño puede distorsionar un complejo octaédrico a una geometría prismática trigonal.

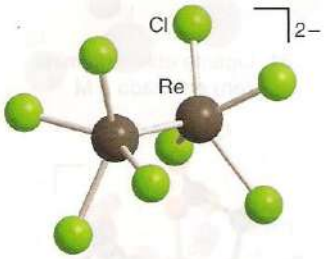
El grado de tensión de un ligante quelatante suele expresarse en términos de su **ángulo de indentación**, que es el ángulo L—M—L en el anillo del quelato (**35**). Un ligante quelatante que permite sólo un ángulo pequeño de indentación es una de las principales causas de distorsión de una geometría octaédrica a una prismática trigonal en complejos hexacoordinados (fig. 8.6).

8.6 Nomenclatura

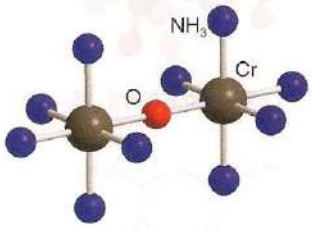
Puntos clave: El catión y el anión de un complejo se denota de acuerdo con un conjunto de reglas; los aniones se denominan en primer lugar y los ligantes en orden alfabético.



35



36 $[Re_2Cl_8]^{2-}$



37 μ-Oxo-bis(pentaamino-cromo(III)), $[(H_3N)_5CrOCr(NH_3)_5]$

Una guía detallada acerca de la nomenclatura de estas especies rebasa los alcances de este libro. De hecho, los nombres de los complejos suelen ser tan engorrosos que los químicos inorgánicos prefieren con frecuencia indicar la fórmula en vez de deletrear el nombre completo.

Para compuestos que consisten en uno o más iones, el anión se nombra en primer lugar, seguido del catión (igual que en los compuestos iónicos simples), independientemente de cuál sea complejo. Para nombrar los iones complejos se colocan los ligantes en orden alfabético (ignorando cualquier prefijo numérico); a su vez, los nombres de los ligantes van seguidos del nombre del metal con su número de oxidación entre paréntesis, como en hexaamminocobalto(III) para $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, o con la carga global del complejo especificada entre paréntesis, como en hexaaminocobalto(3+). Se añadirá el sufijo –ato al nombre del metal (a veces en su forma latina) si el complejo es un anión, como en hexacianoferrato(II) para $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

El número de ligantes de un tipo particular en un complejo se indica con los prefijos mono-, di-, tri- y tetra-. Estos prefijos se utilizan para indicar el número de átomos metálicos cuando existen más de uno en el complejo, como en el octaclorodirrenato(III), $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (**36**). Cuando haya confusión en los nombres de los ligantes, tal vez cuando el nombre incluya un prefijo, como en el etilendiamino, se utilizarán los prefijos alternativos bis-, tris- y tetrakis-, con el nombre del ligante entre paréntesis. Por ejemplo, dicloro- no ofrece ambigüedad, pero tris(etilendiamino) muestra más claramente que hay tres ligantes etilendiamino, como en tris(etilendiamino)cobalto(II), $[Co(en)_3]^{2+}$. Para indicar los ligantes que actúan como puentes entre dos centros metálicos se añade el prefijo μ- al nombre del ligante, como en μ–oxo–bis(pentaaminocromo(III)) (**37**). El número de átomos metálicos puenteados en un complejo se indica mediante un subíndice (siempre que dicho número sea mayor que dos); por ejemplo, un ligante hidruro que puentea a tres átomos metálicos se denota como μ_3–H.

Se utilizan corchetes para indicar los grupos enlazados a un átomo metálico, independientemente de si el complejo está cargado o no; sin embargo, en su uso ordinario, los complejos neutros y los oxoaniones suelen escribirse sin corchetes, como en $Ni(CO)_4$ para el tetracarbonilníquel(0)[3] y en MnO_4^- para el tetraoxomanganato(VII) (*permanganato*). Primero se escribe el símbolo del metal, a continuación los ligantes aniónicos y finalmente los ligantes neutros, como en $[Co(Cl)_2(NH_3)_4]^+$ para el tetraaminodiclorocobalto(III) (este orden se modifica ocasionalmente para aclarar qué ligante interviene en una reacción). Las fórmulas de los ligantes poliatómicos se escriben a veces en un orden que no es el utilizado comúnmente (como OH_2 en $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ para el hexaacuohierro(II)) con el fin de que el átomo donador quede contiguo al átomo metálico y ayude de esta forma a aclarar la estructura del compuesto. En ocasiones, para indicar cuál es el átomo donador en un ligante ambidentado, se subraya éste, como por ejemplo en $[Fe(\underline{N}CS)(HO_2)_5]^{2+}$.

[3] Al asignar números de oxidación en los complejos carbonílicos, se adjudica al CO un número de oxidación neto de 0.

Ejemplo 8.2 Nombrar complejos

Nombre los complejos: (a) $[Pt(Cl)_2(NH_3)_4]^{2+}$; (b) $[Ni(CO)_3(py)]$; (c) $[Cr(edta)]^-$; (d) $[Co(Cl)_2(en)_2]^+$ y (e) $[Rh(CO)_2I_2]^-$.

Respuesta (a) El complejo tiene dos ligantes aniónicos (Cl^-), cuatro ligantes neutros (NH_3) y una carga global de +2; por tanto, el número de oxidación del platino debe ser +4. Según las reglas del orden alfabético, el nombre del complejo es tetraaminodicloroplatino(IV). (b) Los ligantes CO y py (piridina) son neutros, por lo que el número de oxidación del níquel debe ser 0. De esto se deduce que el nombre del complejo es tricarbonilpiridinoníquel(0). (c) Este complejo tiene como único ligante el ion hexadentado $edta^{3-}$. Las cuatro cargas negativas del ligante conducen a un complejo con una única carga negativa cuando el ion metálico central es Cr^{3+}; por ende, el complejo es etilendiaminotetraacetatocromato(III). (d) Este complejo contiene dos ligantes aniónicos de cloro y otros dos neutros. La carga global de +1 debe ser el resultado de un cobalto con número de oxidación +3; por tanto, el complejo es diclorobis(etilendiamino)cobalto(III). (e) Este complejo contiene dos ligantes aniónicos yodo y dos neutros de CO. La carga global de −1 debe ser el resultado de un rodio con número de oxidación +1, de manera que el complejo se nombra dicarbonildiyodorrodato(I).

Autoevaluación 8.2 Escriba las fórmulas de los complejos siguientes: (a) diacuodicloroplatino(II); (b) diaminotetra(isotiocianato)cromato(III); (c) tris(etilendiamino)rodio(III); (d) bromopentacarbonilmanganeso(I), y (e) clorotris(trifenilfosfino)rodio(I).

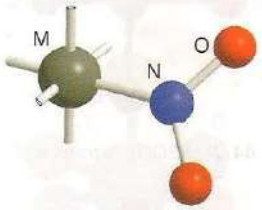
Isomería y quiralidad

Puntos clave: Una fórmula molecular no es suficiente para identificar un compuesto de coordinación, dado que éste puede presentar isomería de enlace, de ionización, de hidratación o de coordinación.

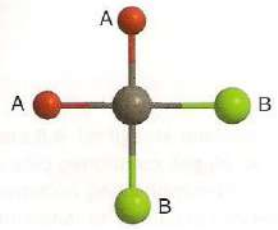
Frecuentemente, una fórmula molecular no da la suficiente información para identificar un compuesto de manera inequívoca. Se ha puntualizado que la existencia de ligantes ambidentados conduce a la posibilidad de que haya **isomería de enlace**, en la que el mismo ligante puede enlazarse a través de diferentes átomos. Éste es el tipo de isomerismo para los isómeros rojo y amarillo de la fórmula $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$. El compuesto rojo tiene un enlace nitrito Co—O (**38**); a su vez, el isómero amarillo, que se constituye como la forma roja —inestable con el tiempo— tiene un enlace nitro Co—N (**39**). Se pueden considerar brevemente tres tipos adicionales de isomería antes de estudiar la isomería geométrica y la óptica con mayor profundidad. La **isomería de ionización** ocurre cuando un ligante y un contraión cambian posiciones en un compuesto, como en $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ y $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$. Si los compuestos son solubles, los dos isómeros existirán como especies iónicas distintas en solución (en este ejemplo, con iones libres Br^- y Cl^- respectivamente). Por su parte, la **isomería de hidratación** es muy similar a la de ionización y surge cuando uno de los ligantes es agua; por ejemplo, existen tres isómeros de hidratación con colores diferentes en un compuesto de fórmula molecular $CrCl_3{\cdot}6H_2O$: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2{\cdot}H_2O$ y $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl{\cdot}2H_2O$. La **isomería de coordinación** surge cuando existen iones complejos diferentes que se pueden formar a partir de la misma fórmula molecular, como en $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ y en $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Una vez establecido qué ligantes se enlazan con qué metales y mediante cuáles átomos donadores, se puede considerar cómo acomodar estos ligantes, pues el carácter tridimensional de los complejos metálicos puede generar múltiples arreglos de los ligantes. Estos distintos arreglos pueden conducir a una isomería geométrica y a una isomería óptica. A continuación se exploran estas variedades de isomería teniendo en cuenta las permutaciones del arreglo de los ligantes para cada geometría compleja común.

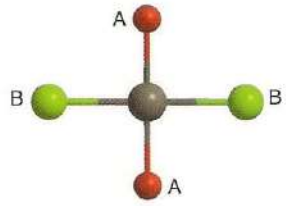
38 Ligante nitrito



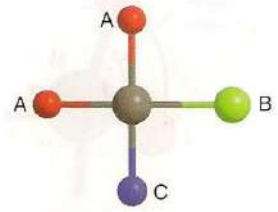
39 Ligante nitro



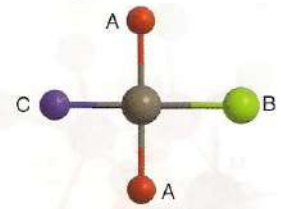
40 *cis*-[MA_2B_2]



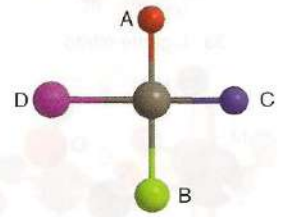
41 *trans*-[MA_2B_2]



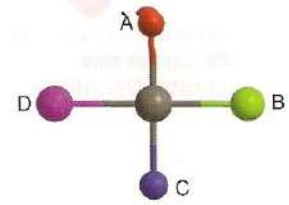
42 *cis*-[MA_2BC]



43 *trans*-[MA_2BC]



44 [MABCD], A *trans* a B



45 [MABCD], A *trans* a C

Ejemplo 8.3 Isomería en complejos metálicos

¿Qué tipos de isomería son posibles para los complejos que tienen las fórmulas moleculares siguientes: (a) $[PtSCN(PEt_3)_3]^+$, (b) $Co(NH_3)_5BrSO_4$, y (c) $FeCl_2 \cdot 6H_2O$?

Respuesta (a) El complejo contiene el ligante tiocianato, SCN^-, que puede enlazarse por medio del átomo S o del de N para llevar a dos isómeros de enlace: $[Pt(\underline{S}CN)(PEt_3)_3]^+$ y $[Pt(\underline{N}CS)(PEt_3)_3]^+$. (b) Con una geometría octaédrica y cinco ligantes amino coordinados, es posible tener dos isómeros de ionización: $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ y $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$. (c) Existe isomería de hidratación, dado que son posibles los complejos de fórmula $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ y $[FeCl(H_2O)_5]Cl \cdot H_2O$.

Autoevaluación 8.2 Para el complejo hexacoordinado $Cr(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ son posibles dos tipos de isomería. Identifique todos los isómeros.

8.7 Complejos planos cuadrados

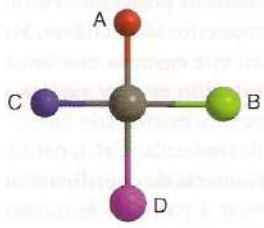
Punto clave: Los isómeros *cis* y *trans* son los únicos isómeros simples de los complejos planos cuadrados.

El caso simple de dos conjuntos de dos ligantes monodentados distintos como en $[MA_2B_2]$, conduce a dos isómeros geométricos diferentes (**40**) y (**41**). Con tres ligantes diferentes, como en $[MA_2BC]$, las posiciones de los dos ligantes A permiten también distinguir los isómeros geométricos como *cis* y *trans*, (**42**) y (**43**). Cuando existen cuatro ligantes distintos, como en [MABCD], hay tres isómeros diferentes y se debe especificar la geometría de una forma más explícita, como en (**44**), (**45**) y (**46**). Los ligantes bidentados con diferentes grupos terminales, como en $[M(AB)_2]$, pueden también conducir a isómeros geométricos que se pueden clasificar como *cis* (**47**) y *trans* (**48**).

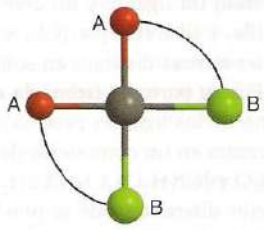
8.8 Complejos tetraédricos

Punto clave: Los isómeros ópticos son los únicos isómeros simples de los complejos tetraédricos.

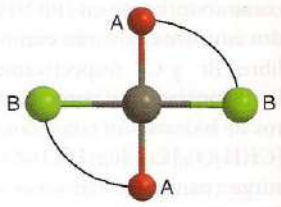
Los únicos isómeros de los complejos tetraédricos que se encuentran usualmente son aquellos en los cuales los cuatro ligantes son distintos o en los que hay dos ligantes quelatantes bidentados asimétricos. En ambos casos, (**49**) y (**50**), las moléculas son **quirales** y no se pueden superponer sobre sus imágenes especulares (sección 7.4). Dos isómeros especulares forman juntos un **par enantiomérico**. La existencia de un par de complejos quirales que son mutuamente imágenes especulares (como las manos derecha e izquierda) y que tienen vidas lo suficientemente duraderas para ser separables se denomina **isomería óptica**. Los isómeros ópticos se llaman así



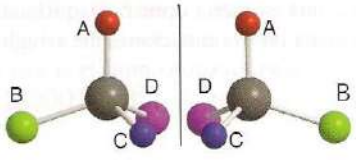
46 [MABCD], A *trans* a D



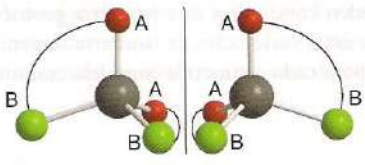
47 *cis*-[$M(AB)_2$]



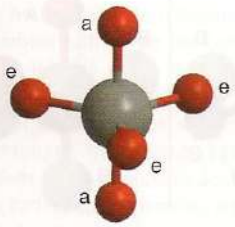
48 *trans*-[$M(AB)_2$]



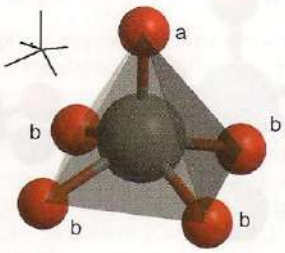
49 Enantiómeros [MABCD]



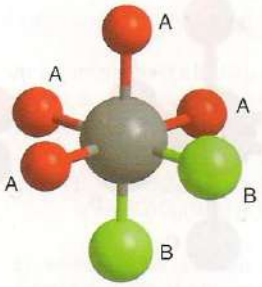
50 Enantiómeros [$M(AB)_2$]



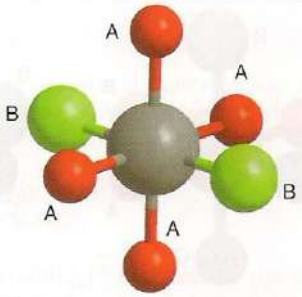
51 Dipirámide trigonal [ML_5]



52 Pirámide cuadrada [ML_5]



53 *cis*-[MA_4B_2]



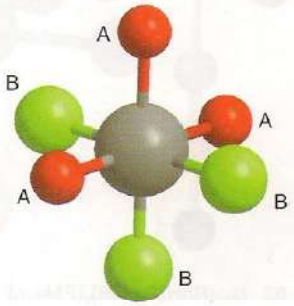
54 *trans*-[MA_4B_2]

porque son **ópticamente activos**, en el sentido de que un enantiómero gira el plano de la luz polarizada en una dirección y el otro lo rota un ángulo igual pero en dirección opuesta.

8.9 Complejos dipiramidales trigonales y piramidales cuadrados

Puntos clave: Los complejos pentacoordinados no son estereoquímicamente rígidos; existen dos sitios de coordinación químicamente distintos entre los complejos dipiramidales trigonales y piramidales cuadrados.

En párrafos anteriores se planteó que los complejos pentacoordinados suelen distorsionarse de sus formas ideales y se interconvierten con mucha facilidad; así, aunque existan los isómeros de los complejos pentacoordinados, no suelen ser separables. Es importante estar conscientes de que tanto los complejos dipiramidales trigonales como los piramidales cuadrados tienen dos posiciones químicamente distintas: axial (a) y ecuatorial (e) para la bipirámide trigonal (**51**) y axial (a) y basal (b) para la pirámide cuadrada (**52**). Ciertos ligantes tienen preferencias por los diferentes sitios debido a sus requisitos estéricos y electrónicos, pero aquí no se entrará en mayor detalle.[4]

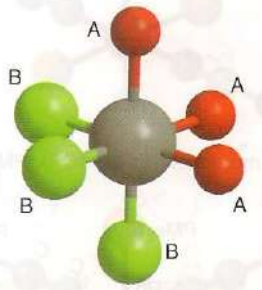


55 *mer*-[MA_3B_3]

8.10 Complejos octaédricos

Puntos clave: Los isómeros *cis* y *trans* existen para los complejos octaédricos de fórmula [MA_4B_2] y los isómeros *mer* y *fac* son posibles para complejos de fórmula [MA_3B_3]. Los conjuntos de ligantes más complicados llevan a otros isómeros.

Existe un número enorme de complejos con geometría nominalmente octaédrica, en la que la estructura nominal ML_6 toma en este contexto el significado de un átomo metálico central rodeado por seis ligantes, no necesariamente iguales todos ellos.



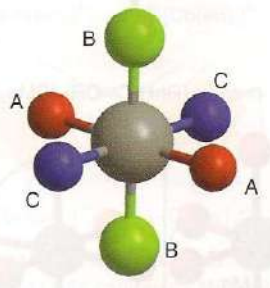
56 *fac*-[MA_3B_3]

(a) Isomería geométrica

Mientras que existe una sóla manera de acomodar a los ligantes en complejos octaédricos con una fórmula general [MA_6] o [MA_5B], los dos ligantes B de un complejo [MA_4B_2] se pueden situar en posiciones octaédricas contiguas y dar el isómero *cis* (**53**), o en posiciones diametralmente opuestas y generar el isómero *trans* (**54**). Si se considera que los ligantes son puntos sin estructura, el isómero *trans* posee simetría D_{4h} y el isómero *cis* es C_{2v}.

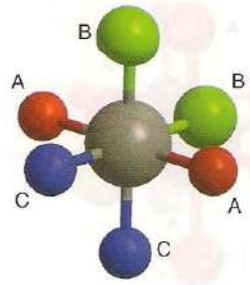
Existen dos formas de acomodar los ligantes en complejos tipo [MA_3B_3]. En un isómero, los tres ligantes A se encuentran en un plano y los tres ligantes B están otro perpendicular (**55**). Este complejo se designa isómero *mer* (meridional), porque se puede considerar que cada conjunto de ligantes se halla en un meridiano de una esfera. En el segundo isómero, los tres ligantes A (y B) son adyacentes y ocupan los vértices de una cara triangular del octaedro (**56**); este isómero se denomina *fac* (facial). Si se estima que los ligantes son puntos sin estructura, el isómero *mer* tiene simetría C_{2v} y el isómero *fac* simetría C_{3v}.

Para un complejo de composición [$MA_2B_2C_2$], existen cinco isómeros geométricos distintos: un isómero con todos los ligantes *trans* (**57**), tres isómeros diferentes en los que un par de ligantes son *trans* y los otros dos *cis*, como en (**58**), (**59**) y (**60**), y un par enantiomérico de

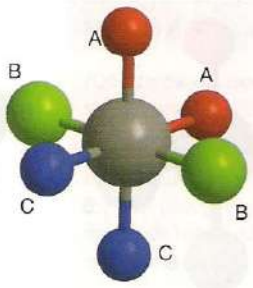


57 [$MA_2B_2C_2$]

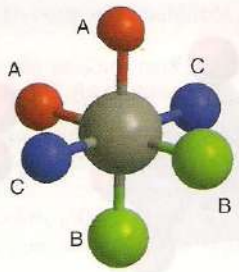
[4] Para un estudio detallado véase A.R. Rossi y R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 365.



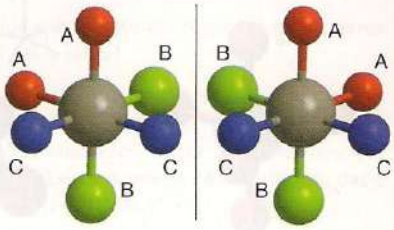
58 $[MA_2B_2C_2]$



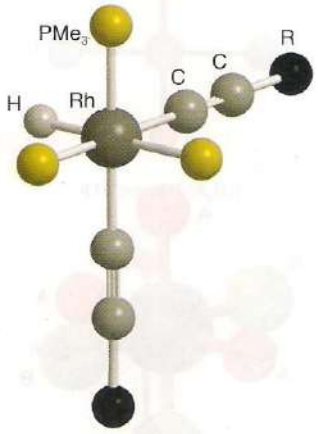
59 $[MA_2B_2C_2]$



60 $[MA_2B_2C_2]$

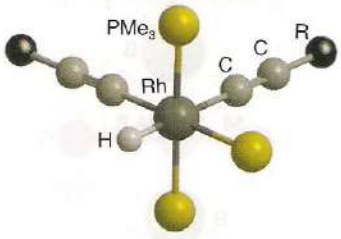


61 $[MA_2B_2C_2]$ enantiómeros

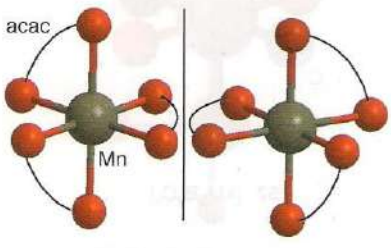


62 *fac*-$[RhH(C{\equiv}CR)_2(PMe_3)_3]$

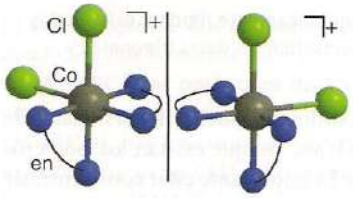
63 *mer-trans*-$[RhH(C{\equiv}CR)_2(PMe_3)_3]$



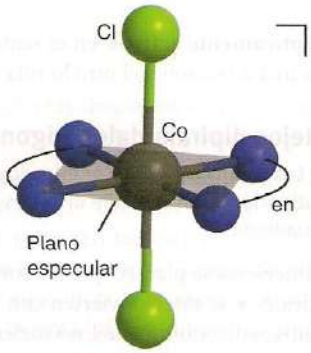
64 *mer-cis*-$[RhH(C{\equiv}CR)_2(PMe_3)_3]$



65 $[Mn(acac)_2]$ enantiómeros



66 *cis*-$[Co(Cl)_2(en)_2]^+$ enantiómeros



67 *trans*-$[Co(Cl)_2(en)_2]^+$

isómeros con todos los ligantes *cis* (**61**). Composiciones más complicadas, como la $[MA_2B_2CD]$ o la $[MA_3B_2C]$, conducen a una isomería geométrica más extensa; por ejemplo, el compuesto de rodio $[RhH(C{\equiv}CR)_2(PMe_3)_3]$ existe como tres isómeros diferentes: *fac* (**62**), *mer–trans* (**63**) y *mer–cis* (**64**).

En el cuadro 8.1 se muestra un enfoque para la síntesis de isómeros específicos.

(b) Quiralidad e isomería óptica

Puntos clave: Ciertos arreglos de los ligantes en un centro octaédrico conducen a la formación de compuestos quirales; los isómeros se designan como Δ o Λ, lo cual depende de sus configuraciones.

Adicionalmente a los numerosos ejemplos de isomería geométrica que muestran los compuestos octaédricos, muchos también son quirales. Un ejemplo muy simple es el $[Mn(acac)_3]$ (**65**), en el cual tres ligantes acetilacetonato (acac) bidentados dan lugar a la formación de enantiómeros. Una manera de apreciar a los isómeros ópticos que surgen de complejos de esta naturaleza consiste en imaginar que se les contempla desde uno de sus ejes de orden 3 y que el arreglo de los ligantes se puede equiparar a la forma de una propela o a la de la cuerda de un tornillo.

La quiralidad puede presentarse también en complejos con fórmula $[MA_2B_2C_2]$ cuando los ligantes de cada par son *cis* entre sí (**61**). De hecho, se conocen muchos ejemplos de isomería óptica para complejos octaédricos con ligantes tanto mono como polidentados y se debe estar alerta siempre ante la posibilidad de que haya isomería óptica.

Como ejemplo adicional de isomería óptica, considérense los productos de la reacción del cloruro de Co(III) con etilendiamina en una relación molar de 1:2. Entre los productos se encuentra un par de complejos dicloro, uno de los cuales es violeta (**66**) y el otro verde (**67**); éstos son, respectivamente, los isómeros *cis* y *trans* del diclorobis(etilendiamino)cobalto(III), $[CoCl_2(en)_2]^+$. Como se ve en sus estructuras, el isómero *cis* no puede superponerse sobre su imagen especular. Es por tanto quiral y (dado que los complejos son de larga vida) ópticamente activo. A su vez, el isómero *trans* posee un plano especular y se puede superponer sobre su imagen especular; es por tanto aquiral y ópticamente inactivo.

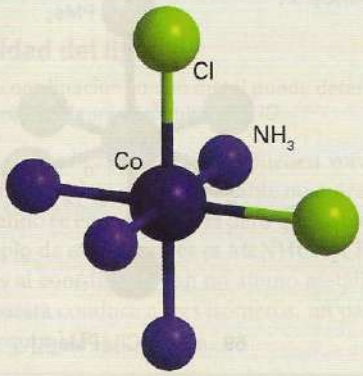
El criterio formal para la quiralidad es la ausencia de un eje de rotación impropio (S_n, un eje de orden n combinado con un plano especular horizontal, sección 7.4). La existencia de dicho

Cuadro 8.1 Síntesis de isómeros específicos

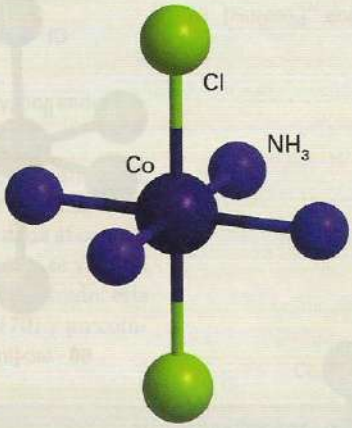
La preparación de isómeros específicos requiere frecuentemente cambios sutiles en las condiciones de síntesis. Por ejemplo, el complejo de Co(II) más estable en soluciones amoniacales de sales de Co(II), $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, se oxida solamente con lentitud; a partir de lo anterior, es posible preparar diversos complejos que contengan NH_3 y otros ligantes mediante el burbujeo de aire a través de una solución de amoniaco y una sal de Co(II). Partiendo de carbonato de amonio por ejemplo, se obtiene $[CoCO_3(NH_3)_4]^+$, en donde el CO_3^{2-}, un ligante bidentado, ocupa dos posiciones de coordinación adyacentes. A partir de éste se puede preparar al complejo *cis*-$[Co(NH_3)_4L_2]$ si se desplaza al ligante CO_3^{2-} en solución ácida. Cuando se utiliza ácido clorhídrico concentrado, se puede aislar el compuesto violeta *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ (**B1**):

$$[Co(CO_3)(NH_3)_4]^+(ac) + 2\ H^+(aq) + 3\ Cl^-(ac) \rightarrow cis\text{-}[CoCl_2(NH_3)_4]Cl(s) + H_2CO_3$$

En contraste, la reacción del $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ directamente con una mezcla de HCl y H_2SO_4 en aire da el isómero verde brillante *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ (**B2**).



B1



B2

elemento de simetría queda determinada por la presencia de un plano especular que pasa por el átomo central (el cual es equivalente a un eje S_1) o por un centro de inversión (equivalente a un eje S_2); en consecuencia, si cualquiera de estos elementos está presente, el complejo será aquiral. Como se señala en la sección 7.4, se debe estar alerta frente a los ejes de rotación impropia de orden superior (en particular al S_3), porque la presencia de cualquier eje S_n implica aquiralidad. En el capítulo 7 se revisó el caso de una especie —estructura **12**—, con un eje S_4 pero sin ejes S_1 o S_2.

La configuración absoluta de un complejo quiral octaédrico podrá describirse si se imagina una perspectiva a lo largo de un eje de rotación de orden 3 de un octaedro regular y se observa el sentido de giro de la propela formada por los ligantes (figura 8.7). La rotación en el sentido de las manecillas del reloj de la hélice se designa como Δ (delta), mientras que la rotación en sentido opuesto se designa como Λ (lambda). La designación de la configuración absoluta debe distinguirse de la determinación experimental de la dirección en la que un isómero rota la luz polarizada: algunos compuestos Λ la rotan en un sentido, otros en sentido contrario y la dirección puede cambiar con la longitud de onda. El isómero que rota la luz polarizada en sentido de las manecillas del reloj (visto contra el haz incidente) a una longitud de onda específica se designa **isómero *d*** o **isómero** (+), mientras que el que gira el plano en sentido contrario se designa **isómero *l*** o **isómero** (–).[5] El cuadro 8.2 describe la forma en la que los enantiómetros de los complejos metálicos pueden separarse.

Los complejos con números de coordinación mayores a seis tienen potencial para formar un gran número de isómeros, tanto geométricos como ópticos. Como por lo general estos complejos no son estereoquímicamente rígidos, los isómeros no suelen ser separables, ni se considerarán más en este libro.

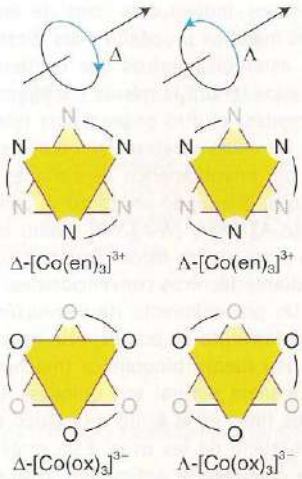


Figura 8.7 Configuraciones absolutas de complejos $M(L—L)_3$. Se utiliza Δ para indicar una rotación en el sentido de las manecillas del reloj en la hélice y Λ para indicar una rotación contraria.

Ejemplo 8.4 Identificación de tipos de isomería

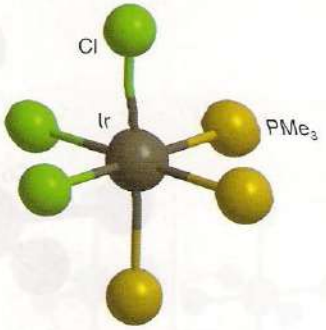
Cuando el complejo tetracoordinado plano cuadrado $[IrCl(PMe_3)_3]$ (donde PMe_3 es trimetilfosfino) reacciona con el Cl_2, se forman dos productos hexacoordinados de fórmula $[Ir(Cl)_3(PMe_3)_3]$.

[5] *N. del R. T.*: El significado de los descriptores *d* y *l*, es *dextrógiro* (o dextrorrotatorio) y *levógiro* (o *levorrotatorio*), respectivamente.

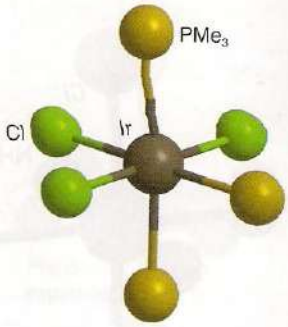
Los espectros de RMN de ^{31}P revelan un único ambiente para los átomos de P en uno de los isómeros y dos en el otro. ¿Qué isómeros son posibles?

Respuesta Como los complejos tienen la fórmula $[MA_3B_3]$, se espera la presencia de isómeros meridionales y faciales. Las estructuras (**68**) y (**69**) muestran la disposición de los tres iones Cl^- en los isómeros *fac* y *mer*, respectivamente. Todos los átomos de P son equivalentes en el isómero *fac* y existen dos ambientes en el isómero *mer*.

Autoevaluación 8.4 Cuando el anión del aminoácido glicina, $H_2NCH_2CO_2^-$ (gli^-), reacciona con el óxido de Co(III), los átomos N y O de gli^- se coordinan para formar dos isómeros no electrolíticos, *mer* y *fac*, de $[Co(gly)_3]$. Represente ambos isómeros.



68 *fac*-$[Ir(Cl)_3(PMe_3)_3]$



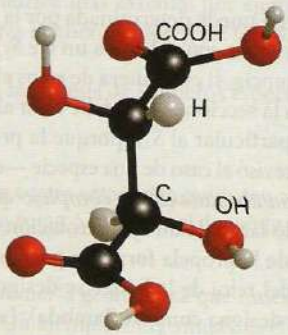
69 *mer*-$[Ir(Cl)_3(PMe_3)_3]$

Cuadro 8.2 Resolución de los enantiómeros

La actividad óptica es la única manifestación física de la quiralidad para un compuesto con un solo centro quiral; sin embargo, cuando existe más de un centro quiral se afectan otras propiedades físicas como la solubilidad o los puntos de fusión, puesto que éstas dependen de la magnitud de las fuerzas intermoleculares, las cuales son diferentes para los distintos estereoisómeros (de igual forma a como hay diferentes fuerzas involucradas entre una tuerca y un tornillo con cuerdas "zurda" o "derecha"). Uno de los métodos para resolver (separar) una mezcla enantiomérica en los isómeros individuales consiste en preparar diastereoisómeros. Para nuestros propósitos, los *diastereoisómeros* serán compuestos estereoisómericos que contienen dos centros quirales: uno de ellos tendrá la misma configuración absoluta en ambos componentes, el otro poseerá una relación enantiomérica. Un ejemplo de estos diastereoisómeros está dado por las dos sales de un par enantiomérico de cationes A con un anión ópticamente puro B, quedando por tanto su composición descrita en términos de [Δ-A][Δ-B] y [Λ-A][Δ-B]. Como los diastereómeros difieren en sus propiedades físicas (como la solubilidad), se pueden separar mediante técnicas convencionales.

Un procedimiento de resolución quiral clásico comienza con el aislamiento de una especie natural ópticamente activa a partir de una fuente bioquímica (muchos compuestos que se forman de manera natural son quirales). Un compuesto adecuado para estos fines es el ácido *d*-tartárico (**B3**), un ácido carboxílico que se obtiene de las uvas. Esta molécula es un ligante quelatante que compleja al antimonio, lo que se aprovecha para preparar un agente de resolución muy conveniente: la sal de potasio del anión de carga sencilla antimonio-*d*-tartrato. Este anión se utiliza para la resolución de $[Co(NO_2)(en)_2]^+$ de la forma siguiente:

La mezcla enantiomérica del complejo de cobalto(III) se disuelve en agua caliente y se le añade una disolución de antimonio-*d*-tartrato de potasio. La mezcla se enfría inmediatamente para inducir la cristalización. El diastereoisómero menos soluble, $\{l\text{-}[Co(NO_2)_2(en)_2]\}\{d\text{-}[SbOC_4H_4O_6]\}$ se separa en forma de finos cristales amarillos, mientras que el filtrado se reserva para el aislamiento del enantiómero *d*. El diástereómero sólido se muele con agua y yoduro de sodio. El compuesto $l\text{-}[Co(NO_2)_2(en)_2]I$, que es poco soluble, se separa, dejando en la solución al antimonio-*d*-tartrato de sodio El isómero *d* se obtiene del filtrado por precipitación en forma de bromuro.

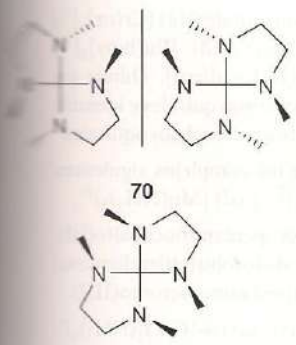


B3

Lecturas adicionales

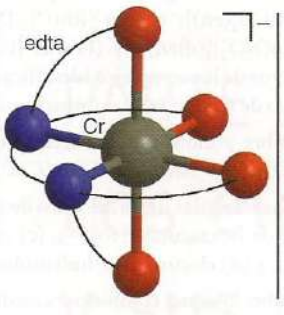
A. von Zelewsky, *Stereochemistry of coordination compounds*. Wiley, Chichester (1996).

W.L. Jolly, *The synthesis and characterization of inorganic compounds*. Waveland Press, Prospect Heights (1991).

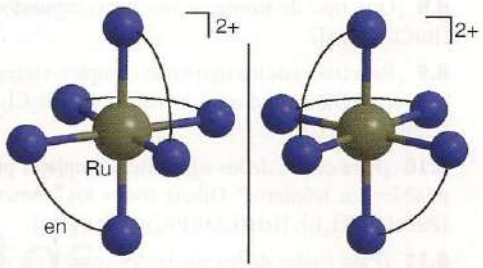


70

71



72 $[Cr(edta)]^-$ enantiómeros



73 $[Ru(en)_3]^{2+}$ enantiómeros

8.11 Quiralidad del ligante

Punto clave: La coordinación con un metal puede detener la inversión de un ligante y, por ende, bloquearlo en una configuración quiral.

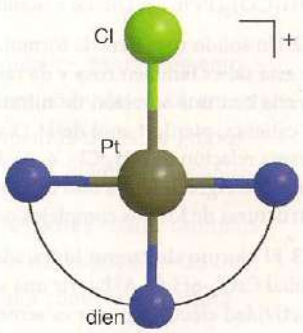
En algunos casos, los ligantes aquirales pueden volverse quirales al coordinarse con un metal, dando lugar a un complejo quiral. El ligante no quiral suele contener un donador que se invierte con rapidez cuando se encuentra libre pero que se bloquea en una configuración dada al coordinarse. Un ejemplo de estos ligantes es $MeNHCH_2CH_2NHMe$, donde los dos átomos se vuelven centros quirales al coordinarse con un átomo metálico. Para un complejo plano cuadrado, esta quiralidad impuesta conduce a tres isómeros, un par de enantiómeros quirales (**70**) y un complejo que no es quiral (**71**).

Ejemplo 8.5 Reconocimiento de la quiralidad

¿Cuáles de los siguientes complejos son quirales? (a) $[Cr(edta)]^-$, (b) $[Ru(en)_3]^{2+}$, y (c) $[Pt(dien)Cl]^+$

Respuesta Los complejos se muestran en forma esquemática en (**72**), (**73**) y (**74**), respectivamente. Ni (**72**) ni (**73**) tienen un plano especular o un centro de inversión, por lo que ambos son quirales (tampoco tienen un eje superior S_n). (**74**) tiene un plano de simetría, por lo que es aquiral (aunque los grupos CH_2 de un ligante dien no están en el plano especular, oscilan rápidamente por arriba y por debajo de él).

Autoevaluación 8.5 ¿Cuáles de los complejos siguientes son quirales? (a) *cis*-$[Cr(Cl)_2(ox)_2]^{3-}$, (b) *trans*-$[Cr(Cl)_2(ox)_2]^{3-}$, y (c) *cis*-$[RhH(CO)(PR_3)_2]$.



74 $[Pt(dien)]^+$

LECTURAS ADICIONALES

G.B. Kaufman, *Inorganic coordination compounds*. Wiley, Nueva York (1981). Un recuento fascinante de la historia de la química de coordinación estructural.

———, *Classics in coordination chemistry: I. Selected papers of Alfred Werner*. Dover, Nueva York (1968). Contiene traducciones al inglés de los artículos claves de Werner.

A. von Zelewsky, *Stereochemistry of coordination compounds*. Wiley, Chichester (1996). Libro fácil de leer que trata el tema de la quiralidad detalladamente.

J.A. McCleverty y T.J. Meyer (eds.), *Comprehensive coordination chemistry II*. Elsevier (2004).

N.G. Connelly y J.A. McCleverty, *Nomenclature of inorganic chemistry II. Recommendations 2000*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2001). Conocido también como el *libro rojo IUPAC*, es la guía definitiva para nombrar compuestos inorgánicos.

EJERCICIOS

8.1 (a) Represente las dos estructuras que describen la mayoría de complejos de tetracoordinados. (b) ¿En qué estructura son posibles isómeros para complejos de fórmula MA_2B_2?

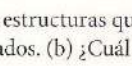
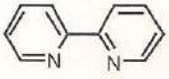
8.2 Represente las dos estructuras que describen la mayoría de complejos de pentacoordinados. Asigne nombre a las dos posiciones diferentes en cada estructura.

8.3 (a) Represente las dos estructuras que describen a la mayoría de los complejos hexacoordinados. (b) ¿Cuál de las dos es poco común?

8.4 Explique el significado de los términos *monodentado*, *bidentado* y *cuadridentado*.

8.5 ¿Qué tipo de isomería puede surgir con ligantes ambidentados? Dé un ejemplo.

8.6 ¿Cuáles de las siguientes moléculas podrían actuar como ligantes quelatantes?

(a) $P(OPh)_3$ (b)  (c)  (d)

8.7 Dibuje las estructuras de complejos representativos que contengan los ligantes (a) en, (b) ox, (c) fen, y (d) $edta^{4-}$.

8.8 ¿Qué tipo de isómeros son los compuestos $[RuBr(NH_3)_5]Cl$ y $[RuCl(NH_3)_5]$?

8.9 ¿Para cuáles de los siguientes complejos tetraédricos son posibles isómeros? Dibuje todos los isómeros. $[CoBr_2Cl_2]^-$, $(CoBrCl_2(OH_2)]$, $[CoBrClI(OH_2)]$.

8.10 ¿Para cuáles de los siguientes complejos planos cuadrados son posibles los isómeros? Dibuje todos los isómeros. $[Pt(ox)(NH_3)_2]$, $[PdBrCl(PEt_3)_2]$, $[IrH(CO)(PR_3)_2]$, $[Pd(gli)_2]$.

8.11 ¿Para cuáles de los siguientes complejos octaédricos son posibles los isómeros? Dibuje todos los isómeros. $[FeCl(OH2)_5]^{2+}$, $[Ir(Cl)_3(PEt_3)_3]$, $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, $[CO(Cl)_2(en)(NH_3)_2]^+$, $[W(CO)_4(py)_2]$.

8.12 Si ignora a los isómeros ópticos, ¿cuántos isómeros son posibles para un complejo octaédrico de fórmula general $[MA_2BCDE]$? ¿Cuántos isómeros son posibles, *incluidos* los ópticos?

8.13 ¿Cuáles de los siguientes complejos son quirales? (a) $[Cr(ox)_3]^{3-}$; (b) *cis*-$[Pt(Cl)_2(en)]$; (c) *cis*-$[Rh(Cl)_2(NH_3)_4)^+$; (d) $[Ru(bipy)_3]^{2+}$; (e) *fac*-$[Co(NO_2)_3(dien)]$, y (f) *mer*-$[Co(NO_2)_3(dien)]$. Dibuje los enantiómeros de los complejos identificados como quirales e identifique el plano de simetría en las estructuras de los complejos aquirales.

8.14 Nombre y dibuje las estructuras de los complejos siguientes: (a) $[Ni(CO)_4]$; (b) $[Ni(CN)_4]^{2-}$; (c) $[CoCl_4]^{2-}$, y (d) $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$.

8.15 Dé las fórmulas de: (a) cloruro de cloropentaminocobalto(III); (b) nitrato de hexaacuohierro(3+); (c) *cis*-diclorobis(etilendiamino) rutenio(II), y (d) cloruro de μ-hidroxobis(pentaaminocromo(III)).

8.16 Nombre los iones complejos octaédricos: (a) *cis*-$[CrCl_2(NH_3)_4)^+$, (b) *trans*-$[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$, y (c) $[Co(C_2O_4)(en)_2]^+$. ¿Es el complejo (c) *cis* o *trans*?

PROBLEMAS

8.1 El compuesto Na_2IrCl_6 reacciona con trifenilfosfano en dietilenglicol en una atmósfera de CO para dar *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$, conocido como *compuesto de Vaska*. Un exceso de CO produce una especie pentacoordinada y el tratamiento con $NaBH_4$ en etanol da $[IrH(CO)_2(PPh_3)_2]$. Dibuje y nombre los tres complejos.

8.2 Un sólido rosa tiene la fórmula $CoCl_3{\cdot}5NH_3{\cdot}H_2O$. Una solución de esta sal es también rosa y da rápidamente 3 moles de AgCl al valorarla con una solución de nitrato de plata. Cuando el sólido rosa se calienta, pierde 1 mol de H_2O y forma un sólido púrpura con la misma relación de NH_3:Cl:Co. Al disolverse el sólido púrpura y valorarlo con $AgNO_3$ libera uno de sus cloruros lentamente. Deduzca las estructuras de los dos complejos octaédricos, dibújelos y nómbrelos.

8.3 El cloruro de cromo hidratado comercial tiene la composición global $CrCl_3{\cdot}6H_2O$. Al hervir una solución, se torna violeta y su conductividad eléctrica molar es semejante a la del $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; por el contrario, el $CrCl_3{\cdot}5H_2O$ es verde y en solución su conductividad molar es más baja. Si se deja reposar varias horas una solución diluida y acidificada del complejo verde, se volverá violeta. Interprete estas observaciones con diagramas estructurales.

8.4 El complejo inicialmente designado como β-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ se identificó como el isómero *trans* (el isómero *cis* fue designado como α). Éste reacciona lentamente con Ag_2O sólido para producir $[Pt(NH_3)_2(OH_2)_2]^{2+}$. Este complejo no reacciona con etilendiamina para dar un complejo quelatado. Nombre y dibuje la estructura del complejo diacuo. Un tercer isómero de composición $PtCl_2{\cdot}2NH_3$ es un sólido insoluble que, cuando se muele con $AgNO_3$, da una disolución que contiene $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ y una nueva fase sólida de composición $Ag_2[PtCl_4]$. Dé las estructuras y los nombres de cada uno de los tres compuestos de Pt(II).

8.5 Los análogos del fosfano (fosfina) y del arsano (arsina) del $[PtCl_2(NH_3)_2]$ fueron preparados en 1934 por Jensen, quien informó que los momentos dipolares de los isómeros β eran cero, donde la designación β representa el producto de una ruta de síntesis análoga a la de las aminas. Dé las estructuras para estos complejos.

8.6 La oxidación con aire del carbonato de Co(II) y cloruro de amonio acuoso da un cloruro salino de color rosa que tiene una relación $4NH_3$:Co. Al añadir HCl a una solución de esta sal, se desprende con rapidez un gas y la solución se torna lentamente violeta al calentarla. La evaporación completa de la solución violeta da $CoCl_3{\cdot}4NH_3$. Cuando se calienta este compuesto en HCl concentrado, se puede aislar una sal verde de composición $CoCl_3{\cdot}4NH_3{\cdot}HCl$. Escriba las ecuaciones balanceadas correspondientes a las transformaciones que se producen después de la oxidación con aire y dé toda la información que sea posible referente al isomerismo que tiene lugar, explicando el razonamiento seguido. ¿Ayuda de algo saber que la forma de $[Co(Cl)_2(en)_2]^+$ que se puede resolver en enantiómeros es violeta?

8.7 Cuando las sales de cobalto(II) son oxidadas por el aire en una solución que contiene amoniaco y nitrito de sodio, se puede aislar un sólido amarillo: $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$. En solución este compuesto no tiene conductividad, pero al tratarlo con HCl da un complejo que, tras una serie de reacciones adicionales, puede ser identificado como *trans*-$[Co(Cl)_2(NH_3)_3(OH_2)]^+$. La preparación del *cis*-$[Co(Cl)_2(NH_3)_3(OH_2)]^+$ requiere de un método completamente distinto. ¿Es la sustancia amarilla *fac* o *mer*? ¿Qué suposición hay que hacer para llegar a una conclusión?

8.8 La reacción de $[ZrCl_4(dppe)]$ (dppe es un ligante fosfino bidentado) con $Mg(CH_3)_2$ da $[Zr(CH_3)_4(dppe)]$. Los espectros de RMN indican que todos los grupos metilo son equivalentes. Dibuje las estructuras octaédrica y prismática trigonal para el complejo y demuestre cómo los espectros de RMN sustentan la conclusión de que la estructura prismática trigonal es la que se halla presente. (P.M. Morse y G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4114.)

8.9 El agente de resolución *d*-*cis*-$[Co(NO_2)_2(en)_2]Br$ puede convertirse en el nitrato soluble si se mezcla en agua con $AgNO_3$. Explique el uso de esta especie para la resolución de una mezcla racémica de los enantiómeros *d* y *l* de K[Co(edta)] (el enantiómero *l*-$[Co(edta)]^-$ forma el diastereómero menos soluble. Véase F.P. Dwyer y F.L. Garvan, *Inorg. Synth.*, 1965, 6, 192).

8.10 Muestre cómo la coordinación de dos ligantes $MeHNCH_2CH_2NH_2$ con un átomo metálico en un complejo plano cuadrado conduce no sólo a la formación de isómeros *cis* y *trans*, sino también a de los isómeros ópticos. Identifique el isómero que no tiene ningún plano especular pero que no es quiral.

PARTE 2
Los elementos y sus compuestos

Esta parte del libro describe la química de los elementos en función de la manera en la que se encuentran dispuestos en la tabla periódica. La química descriptiva de los elementos a menudo se ve como una colección de hechos no relacionados con muy pocos principios fundamentales. De hecho, un estudio de la química descriptiva revela un rico mosaico de patrones y tendencias, muchos de los cuales pueden racionalizarse y explicarse haciendo uso de los conceptos desarrollados en la parte 1.

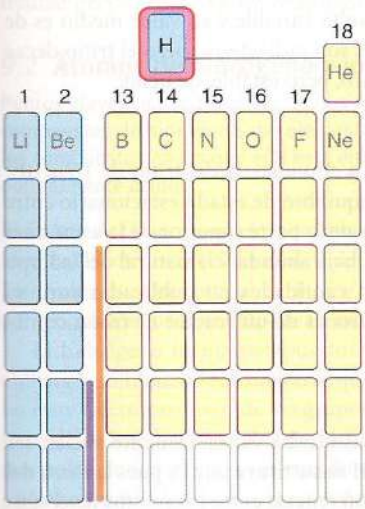
El primer capítulo de esta segunda parte, el capítulo 9, aborda la química de un elemento único: el hidrógeno. Los siguientes ocho capítulos (del 10 al 17) continúan sistemáticamente a través de los grupos de los bloques *s* y *p*. La química de los elementos de estos grupos demuestra la diversidad, la complejidad y la fascinante naturaleza de la química inorgánica.

La química de los elementos del bloque *d* es tan extensa que los restantes cuatro capítulos de esta parte son dedicados a ellos. El capítulo 18 revisa la química descriptiva de las tres series de los elementos del bloque *d*; los capítulos 19 y 20 describen cómo la estructura electrónica afecta las propiedades físicas y químicas de los complejos de los metales *d* y describe sus reacciones en solución; el capítulo 21 describe los compuestos organometálicos de los metales *d*, que son de importancia capital para la industria.

Nuestro viaje a lo largo de la tabla periódica nos llevará finalmente al capítulo 22, que contiene una deecripción de la química de los elementos del bloque *f*.

Hidrógeno

9



El hidrógeno posee una química muy rica a pesar de su estructura atómica simple; de hecho, fue protagonista de gran parte de las discusiones realizadas en capítulos anteriores, especialmente en el de ácidos y bases. En este capítulo resumiremos algunas de las propiedades del elemento y de sus compuestos binarios, los cuales van desde compuestos iónicos y sólidos con propiedades metálicas hasta compuestos moleculares volátiles. Veremos también que muchas de las propiedades de dichos compuestos se pueden entender con base en su capacidad para ceder iones H^- o H^+, y que con frecuencia va a ser posible anticipar cuál de ellas será la que domine.

El elemento
9.1 Propiedades nucleares
9.2 Átomos de hidrógeno e iones
9.3 Propiedades y reacciones del dihidrógeno

Compuestos de hidrógeno
9.4 Hidruros moleculares
9.5 Hidruros salinos
9.6 Hidruros metálicos

Estabilidad, síntesis y reacciones
9.7 Estabilidad
9.8 Síntesis
9.9 Reacciones

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y el décimo en abundancia por masa en la Tierra, donde se le encuentra formando parte de minerales, océanos y en todos los seres vivos. La pérdida parcial de hidrógeno de la Tierra durante la formación del planeta refleja su volatilidad.

Como el átomo de hidrógeno tiene un solo electrón, se podría creer que las propiedades químicas del elemento son limitadas, pero la realidad es muy distinta. El hidrógeno tiene propiedades químicas muy variadas y, a pesar de su único electrón, puede enlazarse simultáneamente a más de un átomo en ciertas circunstancias; además, su comportamiento varía desde el correspondiente a una base fuerte de Lewis (como el ion hidruro, H^-) hasta un ácido fuerte de Lewis (como el catión hidrógeno o protón, H^+) (sección 4.7). De hecho, el hidrógeno forma más compuestos que cualquier otro elemento.

El elemento

El hidrógeno no se puede ubicar de una manera clara en la tabla periódica. En ocasiones se le coloca a la cabeza de los metales alcalinos en el grupo 1, con base en que tanto el hidrógeno como los referidos metales poseen un solo electrón de valencia; sin embargo, esta posición no es completamente satisfactoria en relación con las propiedades químicas o físicas del elemento. En particular, el hidrógeno no es un metal bajo condiciones normales. Puede ser metálico en el interior de Júpiter, y ha sido posible recrear en el laboratorio las presiones extremas reinantes en ese lugar para producir hidrógeno metálico. Con menor frecuencia se le sitúa por encima de los halógenos en el grupo 17 en base a que como los halógenos, necesita de un electrón para completar su capa de valencia. En este texto se situará al hidrógeno en solitario en la parte superior de la tabla periódica para destacar su naturaleza única.

9.1 Propiedades nucleares

Punto clave: Los tres isótopos del hidrógeno, H, D y T, presentan pronunciadas diferencias en sus masas atómicas y en sus espines nucleares, lo que conduce a cambios fácilmente detectables en los espectros RMN, IR y Raman de las moléculas que contienen a estos isótopos.

Existen tres isótopos del hidrógeno: el mismo hidrógeno (^{1}H), el deuterio (D, ^{2}H) y el tritio (T, ^{3}H), el cual es radiactivo. Los tres isótopos son únicos al tener nombres y símbolos diferentes, lo que refleja la gran diferencia entre sus masas y en las propiedades químicas en las que la masa se ve involucrada, como la rapidez de las reacciones en las que tiene lugar una ruptura de enlace. Las diferentes propiedades de los isótopos los hace útiles como **marcadores**, esto es, isótopos que pueden seguirse a lo largo de una serie de reacciones mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN, sección 6.5) o de infrarrojo (IR, sección 6.4). A veces se prefiere al tritio como marcador, ya que es posible detectarlo gracias a su radiactividad, que puede constiuirse en un monitoreo más sensible que la espectroscopia.

El isótopo más ligero, ^{1}H (al que muy esporádicamente se le denomina protio), es por mucho el más abundante. La abundancia natural del deuterio resulta variable y su valor medio es de alrededor de 16 átomos por cada 100 000. Ni el ^{1}H ni el ^{2}H son radiactivos, pero el tritio decae por la pérdida de una partícula β generando un isótopo raro, pero estable, de helio:

$$^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \beta^-$$

La vida media para esta desintegración es de 12.4 años. La abundancia del tritio de 1 en 10^{21} átomos de hidrógeno en el agua de la superficie refleja un equilibro de estado estacionario entre su producción a partir del bombardeo con rayos cósmicos de la parte superior de la atmósfera y su pérdida por desintegración radiactiva; no obstante, la baja abundancia natural del isótopo aumenta artificialmente, puesto que se ha producido en cantidades no publicadas para su uso en armas termonucleares. Esta síntesis utiliza los neutrones de un reactor de fisión con Li como blanco:

$$^1_0\text{n} + {}^6_3\text{Li} \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$$

Las propiedades físicas y químicas de las moléculas sustituidas isotópicamente suelen ser muy semejantes; sin embargo, éste no es el caso cuando el H se sustituye por D, pues la masa del átomo sustituido se duplica. La tabla 9.1 muestra que las diferencias entre los puntos de ebullición y las entalpías de enlace son fácilmente medibles para el H_2 y el D_2. La diferencia entre los puntos de ebullición de H_2O y D_2O refleja la mayor fuerza del enlace de hidrógeno O···D—O en comparación con el de O···H—O (sección 9.4b). El compuesto D_2O se conoce como "agua pesada" y se utiliza como moderador en la industria de la energía nuclear haciendo que los neutrones emitidos se vuelvan más lentos e incrementando la rapidez de la fusión inducida.

Las velocidades de reacción son también sensiblemente distintas para los procesos en los que se forman, se rompen o se trasponen los enlaces E—H y E—D, donde E corresponde con otro elemento. La detección de este **efecto isótopico cinético** frecuentemente sirve para sustentar un mecanismo de reacción propuesto. Suelen observarse los efectos isotópicos cinéticos cuando en un complejo activado se transfiere un átomo H desde un átomo a otro. Por ejemplo, la reducción electroquímica de H^+(ac) a H_2(g) procede con un efecto isotópico sustancial, con el H_2 liberándose más rápidamente. Una consecuencia práctica de la diferencia entre las velocidades de formación del H_2 y el D_2 es que el D_2O puede ser concentrado electrolíticamente.

Como las frecuencias de las vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, éstas se encuentran muy influidas por la sustitución de H por D. El isótopo más pesado es el que origina la frecuencia más baja (sección 6.4). Los químicos inorgánicos se aprovechan frecuentemente de este efecto isotópico al observar los espectros de IR de los **isotopómeros** —molécu-

Tabla 9.1 Efecto de la deuteración en las propiedades físicas

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
Punto de ebullición normal/°C	−252.8	−249.7	100.0	101.4
Entalpía media de enlace /(kJ mol^{-1})	436.0	443.3	463.5	470.9

las que difieren en su composición isotópica— para determinar si una absorción en particular en el infrarrojo involucra un movimiento significativo de hidrógeno.

Otra propiedad importante del núcleo del hidrógeno es su espín. El núcleo de hidrógeno, que es un protón, tiene $I = \frac{1}{2}$; los espines nucleares de D y T son 1 y $\frac{1}{2}$, respectivamente. Como se explicó en el capítulo 6, la RMN de protón detecta la presencia de los núcleos de H en un compuesto, convirtiéndose de esta manera en un método poderoso para determinar estructuras de moléculas e incluso de proteínas con masas molares de hasta 20 kDa. El hidrógeno molecular, H_2, existe en dos formas que difieren en la orientación relativa de los dos espines nucleares: en el *orto*-hidrógeno los espines son paralelos ($I = 1$) y en el *para*-hidrógeno son antiparalelos ($I = 0$). A $T = 0$ el hidrógeno es completamente *para*. Al aumentar la temperatura, la proporción de la forma *orto* en una mezcla en equilibrio se incrementa hasta que se alcanza aproximadamente un 75% del *orto* y un 25% del *para* a temperatura ambiente. La mayoría de las propiedades físicas de ambas formas son las mismas, pero los puntos de fusión y ebullición del *para*-hidrógeno son de alrededor de 0.1° C más bajos que los del hidrógeno normal y la conductividad del *para*-hidrógeno es aproximadamente un 50% mayor que la de la forma *orto*.

9.2 Átomos de hidrógeno e iones

Puntos clave: En combinación con los metales, el hidrógeno a menudo se considera un hidruro; los compuestos de hidrógeno con elementos de electronegatividad parecida tienen baja polaridad; los compuestos en los que el H está enlazado a un centro altamente electronegativo son normalmente ácidos.

El átomo de H tiene una elevada energía de ionización (1 310 kJ mol^{-1}) y una baja, pero positiva, afinidad electrónica (77 kJ mol^{-1}). La electronegatividad de Pauling es de 2.2 para el hidrógeno. Este valor es semejante al de B, C y Si, por lo que no es de esperar que los enlaces E—H que contengan a estos elementos sean muy polares.

El hidrógeno forma compuestos con los metales conocidos como *hidruros metálicos*; sin embargo, sólo puede considerarse que contienen el ion hidruro H^- los compuestos de los metales muy electropositivos de los grupos 1 y 2. Al combinarse con los elementos muy electronegativos de la derecha de la tabla periódica, resulta mejor considerar que el enlace E—H es covalente y polar, con el átomo H portando una carga positiva parcial muy pequeña. Como se observa en la figura 9.1, los ácidos fuertes tienen señales para protón en RMN que indican una fuerte desprotección (sección 6.5). De acuerdo con su electronegatividad, al hidrógeno se le suele asignar el número de oxidación −1 cuando se combina con los metales (como en NaH y AlH_3) y +1 cuando se combina con los no metales (como en NH_3 y HCl).

Cuando se hace pasar una descarga eléctrica a través de hidrógeno gaseoso a baja presión, las moléculas se disocian, se ionizan y se recombinan para formar un plasma que contiene cantidades espectroscópicamente observables de H, H^+, H_2^+ y H_3^+. El catión hidrógeno libre (el protón H^+) presenta una relación carga/radio muy alta, por lo cual no es sorprendente encontrar que se trata de un ácido de Lewis muy fuerte. En la fase gaseosa se une rápidamente a otras moléculas y átomos; incluso se une al He para formar HeH^+. En fase condensada, el H^+ siempre se encuen-

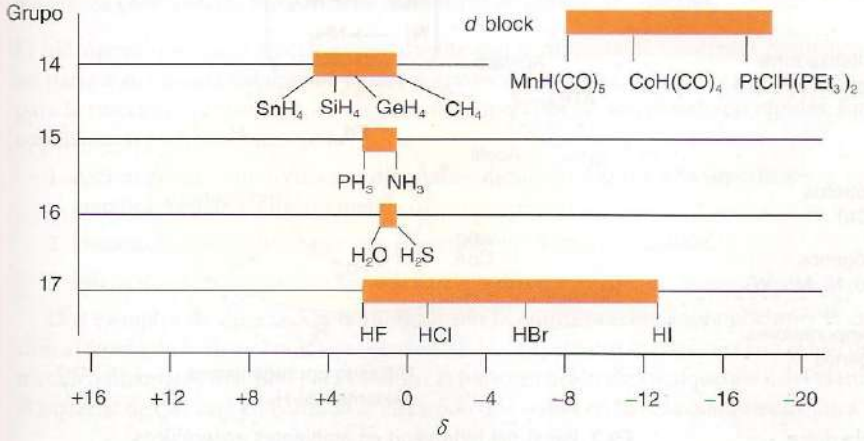


Figura 9.1 Desplazamientos químicos típicos de RMN de ^1H. Los cuadros sombreados agrupan a familias de elementos.

tra combinado con una base de Lewis y su capacidad para transferirse entre bases de Lewis le confiere en química el papel tan especial que fue analizado en el capítulo 4 en detalle. Los cationes moleculares H_2^+ y H_3^+ tienen sólo una existencia transitoria en fase gaseosa y no se conocen en solución.

9.3 Propiedades y reacciones del dihidrógeno

En condiciones, la forma estable del hidrógeno elemental es el dihidrógeno, H_2, al que se le conoce más comúnmente como "hidrógeno". La molécula de H_2 tiene una alta entalpía de enlace

Cuadro 9.1 El ciclo del hidrógeno

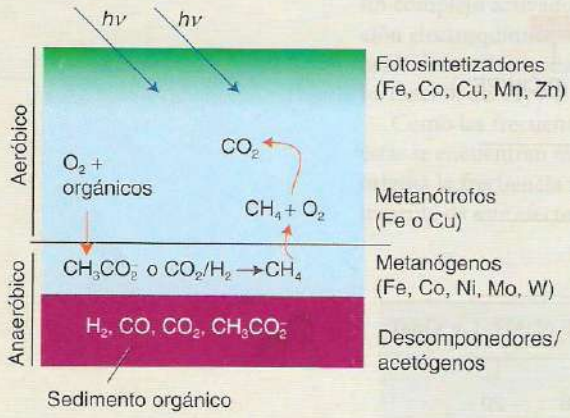
El oxígeno es un agente oxidante que abunda en la naturaleza y las reacciones aeróbicas son las dominantes a escala global; sin embargo, en algunos ambientes se vuelven importantes las reacciones anaeróbicas. Por ejemplo, en los sedimentos, las reacciones anaeróbicas ocurren en gran proporción en los estratos inferiores. En estos estratos, los compuestos de carbono, formados originalmente por fotosíntesis o quimiosíntesis, sufren reacciones de descomposición favorecidas por las bacterias. Estas reacciones producen muchas moléculas pequeñas e iones reactivos, como H_2, CO, CO_2, HCO_2^- y $CH_3CO_2^-$.

La figura B9.1 muestra un diagrama esquemático de un ambiente en agua dulce. Los compuestos inorgánicos producidos en los estratos inferiores anaeróbicos de este ambiente producen materias primas que permiten en última instancia que las arqueas (metanógenos) generen metano y que las bacterias (acetógenos) produzcan iones acetato. Si existen iones sulfato en el ambiente, las bacterias reductoras de sulfato lo convertirán en sulfuro. Las metaloenzimas con sitios activos basados en Fe, Co, Ni y Mo desempeñan un papel clave en estas reacciones.

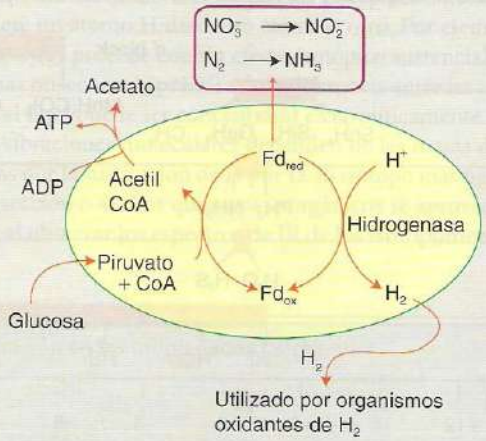
Los metanógenos producen metano, que se difunde hacia la superficie, encontrándose en cierto punto con el O_2 que se difunde hacia abajo desde la superficie. En el sitio donde estos gases se encuentran, los metanótrofos utilizan el metano y el oxígeno para generar compuestos de carbono y liberar energía. El primer paso en la oxidación del metano se lleva a cabo por medio de la enzima metano monooxigenasa (MMO) (sección 26.10), la cual depende del hierro o del cobre y cataliza la formación de metanol. En ambientes anaeróbicos como los pantanos, los campos de arroz y la panza (*rumen*) de los rumiantes como ovejas y vacas, el metano puede escapar hacia la atmósfera sin mayor cambio biológico. En la atmósfera, el CH_4 actúa como un gas de invernadero potente pero, debido a su reacción con los radicales OH, tiene una vida media limitada ($t_{\frac{1}{2}} \approx 12$ años). En basamentos muy profundos de elevadas latitudes frías, el CH_4 puede formar hidratos de gas masivos debajo de la capa superficial. Estos hidratos de gas son clatratos, y pueden constituir las reservas fósiles de combustible más grandes de la Tierra (cuadro 13.2).

En ambientes anaeróbicos, pueden ocurrir muchas reacciones en las que el hidrógeno molecular desempeña un papel dramático (figura B9.2). En clostridia y otros organismos fermentativos, no se dispone de oxidantes poderosos como el O_2, por lo cual el receptor de electrones de muchas reacciones es el protón, por lo que generan H_2. La enzima responsable de la generación de H_2 es la Fe-Fe hidrogenasa (sección 26.14), que tiene ligantes CO y CN^- enlazados a dos átomos de Fe de un cluster único de seis átomos de Fe. Estos ligantes de campo alto, que suelen ser tóxicos para la mayoría de las formas vivientes, estabilizan estados de hierro de bajo espín que favorecen la evolución de gas hidrógeno.

El H_2 generado por fermentación es utilizado como reductor por una amplia variedad de organismos tanto en ambientes aeróbicos como en anaeróbicos. Estos organismos utilizan NiFe hidrogenasas, las cuales catalizan el H_2 ascendente y lo utilizan para ejecutar diversas reacciones químicas. Así, el H_2 sirve como *moneda redox*, y se emplea en la reducción de nitrato, sulfato, hierro(III), dinitrógeno y azufre en hábitats anaeróbicos. Si el H_2 alcanzase el ambiente aeróbico, los aerobios oxidantes de H_2 lo combinarían con el O_2 para generar agua. Los procesos que consumen H_2 mantienen sus niveles lo suficientemente bajos como para que la formación de H_2 por organismos fermentativos permanezca termodinámicamente favorecida.



C9.1 Especies presentes en ambientes de agua dulce aeróbico y anaeróbico.



C9.2 Papel del hidrógeno en ambientes anaeróbicos.

(436 kJ mol^{-1}) y una distancia de enlace corta (74 pm). Al tener tan pocos electrones, las fuerzas entre las moléculas de H_2 son débiles, y a 1 atm el gas se condensa en un líquido solamente cuando se le enfría a 20 K.

(a) Producción

Puntos clave: Mucho del hidrógeno para la industria se produce por medio de la reacción del H_2O con el CH_4 o una similar con coque a altas temperaturas. El hidrógeno se utiliza principalmente en el procesamiento de hidrocarburos combustibles y en la síntesis del amoniaco.

El hidrógeno molecular no está presente en cantidades significativas en la atmósfera terrestre ni en depósitos subterráneos de gas; sin embargo, existe una gran actividad que lo involucra desde el punto de vista biológico, porque varios microorganismos utilizan al H^+ como oxidante o al H_2 como combustible (cuadros 9.1 y 9.2).

El hidrógeno se produce en cantidades enormes para satisfacer las necesidades de la industria. En la actualidad, el principal proceso comercial para la producción de hidrógeno es la *reformación de vapor*, que es la reacción catalítica del agua con hidrocarburos (típicamente el metano del gas natural) a altas temperaturas:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{1\,000^\circ C} CO(g) + 3\,H_2(g)$$

Una reacción similar, pero utilizando coque como agente reductor, se denomina en ocasiones *reacción de gas de agua*:

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1\,000^\circ C} CO(g) + H_2(g)$$

Esta reacción fue alguna vez la fuente principal de H_2 y puede convertirse de nuevo en un método importante cuando se agoten los hidrocarburos naturales. Ambas reacciones son seguidas generalmente por una segunda, llamada comúnmente *reacción de desplazamiento*, en la que el agua se reduce a hidrógeno al reaccionar con monóxido de carbono:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

La producción de hidrógeno se integra frecuentemente a procesos químicos que requieren H_2 como materia prima. Como muestra la figura 9.2, uno de sus principales usos consiste en combinarlo de manera directa con el N_2 para formar NH_3, que es la fuente primaria de compuestos químicos, plásticos y fertilizantes nitrogenados. Otra sustancia química importante, el metanol, se produce a partir de la combinación catalítica de H_2 y CO. Debido a su alta entalpía de combustión (aproximadamente el triple de un hidrocarburo típico), el hidrógeno resulta ser un excelente combustible para cohetes de gran tamaño.

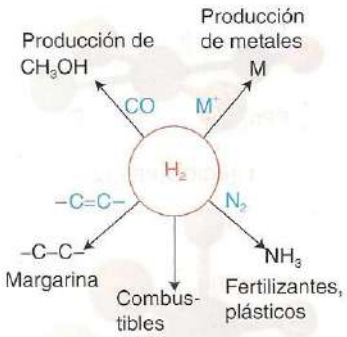


Figura 9.2 *Usos principales del hidrógeno.*

(b) Reacciones del hidrógeno

Puntos clave: El hidrógeno molecular se activa por disociación sobre una superficie metálica o por formación de un complejo metálico; las reacciones del hidrógeno con el oxígeno y con los halógenos generalmente involucran un mecanismo en cadena vía radicales.

El hidrógeno molecular reacciona lentamente con la mayoría de los demás elementos, debido en parte a su elevada entalpía de enlace y, consecuentemente, a una alta energía de activación para la reacción; sin embargo, en condiciones especiales las reacciones son rápidas. Entre éstas condiciones, podemos mencionar:

1 Activación de la molécula por disociación homolítica sobre una superficie metálica o en un complejo metálico.[1]

2 Disociación heterolítica por una superficie o por un ion metálico.

3 Iniciación de una reacción en cadena vía radicales.

Dos ejemplos de disociación homolítica son la quimiosorción sobre platino y la coordinación al átomo de Ir en un complejo (sección 21.22). El primero se relaciona con el uso de platino metálico finamente dividido para catalizar la hidrogenación de los alquenos y del platino como el material de que está constituido el electrodo que se usa en la reducción electrolítica del H^+ y

[1] El enlace se rompe simétricamente en la disociación hemolítica para producir un producto, y se rompe asimétricamente bajo disociación heterolítica para generar dos productos diferentes.

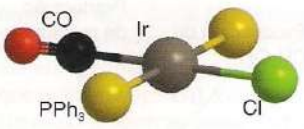
Cuadro 9.2 Celdas de combustible

El uso del hidrógeno como combustible ha sido analizado seriamente desde principios de los setenta, cuando los precios del petróleo se dispararon rápidamente. Se han ideado estrategias para poner en marcha una "economía del hidrógeno" en la que el hidrógeno sea el principal combustible, tal vez utilizándolo en celdas de combustible para generar electricidad. En adición a la eventual escasez de los combustibles fósiles, cuando se quema el hidrógeno sólo se produce agua, en vez de gases de invernadero como el CO_2. Las celdas de combustible de hidrógeno ya se usan en una variedad de aplicaciones, desde equipo electrónico personal hasta vehículos motorizados. Los retos que impiden su desarrollo se relacionan con la eficiencia en la producción de hidrógeno y la generación de tecnologías para su almacenamiento. El hidrógeno puede liberarse a partir de hidrocarburos combustibles, pero este método libera gases de invernadero y aporta poco a la dependencia de la sociedad de los combustibles fósiles. El hidrógeno también puede ser liberado del agua, y los métodos actualmente en desarrollo incluyen la electrólisis basada en energía de una fuente renovable, de gasificación de biomasa (en la que el desperdicio agrícola se supercalienta para liberar hidrógeno y otros gases) y soluciones fotobiológicas en las que las enzimas de las algas verdes producen hidrógeno a partir del agua. En cualquier aplicación de las celdas de combustible de hidrógeno se debe considerar la necesidad de almacenar al hidrógeno en el volumen más pequeño posible. La licuación es una posibilidad, pero el equipo criogénico necesario es costoso y requiere energía. Se han utilizado también hidruros metálicos como medio de almacenamiento de hidrógeno (sección 9.5); por otro lado, el almacenaje dentro de medios microporosos es una solución más atractiva y la atención se ha centrado en materiales basados en carbono como los nanotubos y las microfibras.

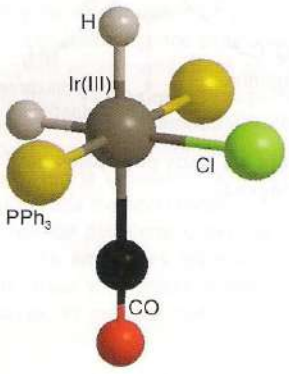
Lectura adicional

P. Hoffman. *Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. The MIT Press (2001).

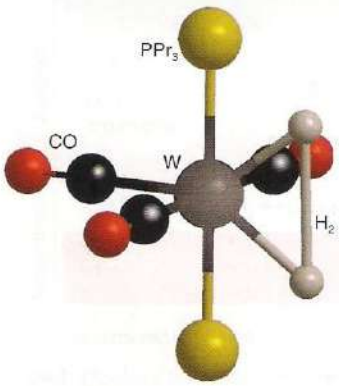
Para información actualizada sobre los últimos desarrollos en tecnología de celdas de combustibles, véase el sitio web del Departamento de Energía de Estados Unidos sobre eficiencia energética y energía renovable, http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/.



1 $[IrClCO(PPh_3)_2]$



2 $[IrCl(H)_2CO(PPh_3)_2]$

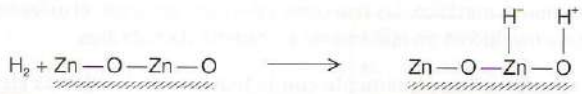


3 $[W(CO)_3(H_2)(P^iPr_3)_2]$

en la oxidación de H_2 en celdas de combustible (cuadro 9.2). El sobrepotencial para la formación de H_2 es mucho menor en un electrodo de platino, donde ocurre la quimiosorción disociativa, que en un electrodo de mercurio, donde la quimiosorción está desfavorecida. De forma semejante, el H_2 se enlaza fácilmente al átomo de Ir en complejos como el $[IrClCO(PPh_3)_2]$ (**1**) y genera un complejo que contiene dos ligantes hidruro (H^-) (**2**). Este tipo de reacción es común para los complejos de Rh(I), Ir(I) y Pt(0). Hay muchos complejos hidruro del bloque *d*, los cuales se estudiarán con mayor detalle en el capítulo 21.

Una molécula H_2 puede coordinarse a un átomo metálico sin la ruptura del enlace H—H. El primero de tales compuestos en ser identificado fue $[W(CO)_3(H_2)(P^iPr_3)_2]$ (**3**), donde ^{i}Pr indica isopropilo, $CH(CH_3)_2$, y actualmente ya se conocen más de un centenar de compuestos de este tipo. La importancia de tales compuestos radica en que se trata de ejemplos de especies intermedias entre el H_2 molecular y un complejo con dos ligantes hidruro. No se conocen complejos de dihidrógeno para los primeros elementos del bloque *d* (grupos 3, 4 y 5), para los del bloque *f* o para los metales del bloque *p*. En la sección 21.7 se analiza en detalle el enlace del H_2 a los metales del bloque *d*.

Un ejemplo de disociación heterolítica es la reacción del H_2 con una superficie de ZnO, que parece producir un hidruro enlazado a Zn(II) y un protón enlazado a O:



Se cree que esta reacción interviene en la hidrogenación catalítica del monóxido de carbono a metanol:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{Cu/ZnO/Al_2O_3} CH_3OH(g)$$

que se realiza a gran escala mundialmente, porque el metanol se utiliza como materia prima en la producción industrial de muchas sustancias orgánicas. Otro ejemplo es la secuencia

$$H_2(g) + Cu^{2+}(ac) \rightarrow CuH^+(ac) + H^+(ac) \rightarrow Cu(s) + 2\,H^+(ac)$$

que es importante en la reducción hidrometalúrgica del Cu^{2+} (capítulo 5). El $[CuH]^+$ intermediario tiene solamente una existencia transitoria. En otro ejemplo, el H_2 se disocia en un hidruro y un protón durante su oxidación en la posición activa de las hidrogenasas (véase sección 26.14).

Los mecanismos en cadena vía radicales explican las reacciones iniciadas térmica o fotoquímicamente entre el H_2 y los halógenos. El inicio involucra una disociación térmica o fotoquími-

ca de las moléculas del dihalógeno para dar átomos que actúan como promotores de la reacción en cadena por medio de radicales en la etapa de propagación:

$$\text{Iniciación} \quad Br_2 \xrightarrow{\Delta \text{ o } h\nu} Br\cdot + \cdot Br$$

$$\text{Propagación} \quad Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$$

La energía de activación para el ataque del radical es baja porque se forma un enlace nuevo cada vez que se rompe otro enlace, de modo que, una vez iniciada la formación y consumo de los radicales, el proceso se vuelve autosustentable y la producción de HBr es muy rápida. La terminación de la cadena se produce cuando los radicales se recombinan:

$$\text{Terminación} \quad H\cdot + \cdot H \rightarrow H_2$$
$$Br\cdot - \cdot Br \rightarrow Br_2$$

La terminación se vuelve más importante hacia el final de la reacción, cuando las concentraciones de H_2 y Br_2 son bajas.

A pesar de la baja reactividad del hidrógeno por causa de su alta entalpía de enlace, una reacción muy impresionante es la combustión del hidrógeno para generar agua. Las mezclas de gas hidrógeno y oxígeno (aire) no reaccionan hasta que se encienden con una chispa o llama, y la reacción resultante es explosiva:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \qquad \Delta_f H^\ominus = -244 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La fuerza motríz que conduce esta reacción es la alta entalpía del enlace O—H (464 kJ mol^{-1}), que asegura que la reacción sea exoérgica. A su vez, dicha entalpía de enlace alta es debida, en parte, a las coincidentemente casi iguales energías de ionización de H y O, por lo que sus electrones de valencia tienen energías similares.

Compuestos de hidrógeno

La figura 9.3 sintetiza la clasificación de los compuestos binarios del hidrógeno y su distribución en la tabla periódica. El aspecto principal al idear esta clasificación consiste en enfatizar las tendencias principales de sus propiedades. De hecho, existe toda una gama de diversos tipos estructurales, y algunos elementos forman compuestos con el hidrógeno que no pueden ubicarse estrictamente en ninguna categoría. Las tres clases de compuestos binarios del hidrógeno que se consideran aquí son:

1 **Hidruros moleculares**, que son compuestos binarios de un elemento y el hidrógeno que forman moléculas individuales y discretas.

2 **Hidruros salinos**, que son sólidos cristalinos no conductores de la electricidad ni volátiles.

3 **Hidruros metálicos**, que son sólidos conductores de la electricidad no estoquiométricos.

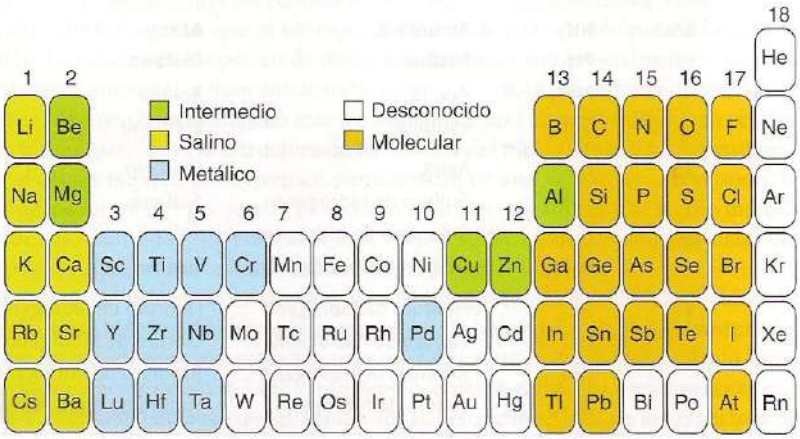


Figura 9.3 Clasificación de los compuestos binarios del hidrógeno con los elementos de los bloques *s*, *p* y *d*. Aunque algunos elementos del bloque *d*, como el hierro y el rutenio, no forman hidruros binarios, sí constituyen complejos metálicos que contienen al ligante hidruro.

9.4 Hidruros moleculares

Los compuestos moleculares del hidrógeno son comunes para los elementos electronegativos de los grupos 13 al 17; algunos ejemplos son B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O y HF.

(a) Nomenclatura y clasificación

Punto clave: Los compuestos moleculares del hidrógeno se clasifican como ricos en electrones, precisos en electrones o deficientes en electrones.

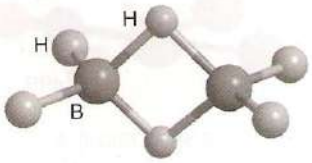
Para formar los nombres sistemáticos de los compuestos moleculares del hidrógeno se añade al nombre del elemento el sufijo –ano, como en fosfano para PH_3; sin embargo, los nombres más tradicionales como fosfina y sulfuro de hidrógeno (H_2S, sulfano) se utilizan todavía ampliamente (tabla 9.2). Los nombres comunes *amoniaco* y *agua* se usan universalmente en vez de los nombres sistemáticos *azano* y *oxidano*.

Los compuestos moleculares del hidrógeno se dividen en tres categorías:

1 **Precisos en electrones**, en los que todos los electrones de valencia del átomo central forman parte de un enlace.

2 **Deficientes en electrones**, en los que no existe el número suficiente de electrones para escribir una estructura de Lewis para la molécula.

3 **Rico en electrones**, en los que existen más pares de electrones en el átomo central de los que son necesarios para la formación del enlace (esto es, hay pares de electrones no compartidos en el átomo central).

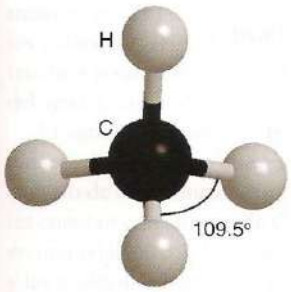


4 Diborano, B_2H_6

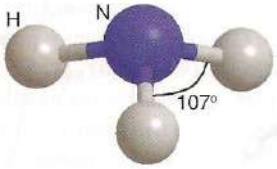
Los hidrocarburos, como el metano y el etano, son precisos en electrones, de la misma manera que el silano, SiH_4, y el germano, GeH_4 (capítulo 13). Todas estas moléculas se caracterizan por la presencia de enlaces de dos-centros y dos-electrones (enlaces 2*c*,2*e*) y la ausencia de pares sin compartir en el átomo central. El diborano, B_2H_6 (**4**), es un ejemplo de un compuesto deficiente en electrones. Su estructura de Lewis necesitaría al menos de 14 electrones de valencia para mantener unidos los ocho átomos, pero la molécula tiene solamente 12 electrones de valencia. Una descripción simple de su estructura es que contiene enlaces BHB de tres-centros y dos-electrones (enlaces 3*c*,2*e*; sección 2.11c) que actúan como puentes entre los dos átomos de B, de forma que dos electrones pueden ayudar a enlazar tres átomos. Estos enlaces B—H son más largos y débiles que los enlaces terminales B—H. Los compuestos de hidrógeno con deficiencia de electrones son comunes para el boro y el aluminio y exhiben generalmente acidez de Lewis.

Tabla 9.2 Algunos compuestos moleculares del hidrógeno

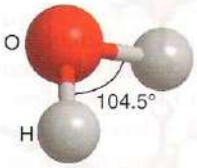
Grupo	Fórmula	Nombre tradicional	Nombre IUPAC
13	B_2H_6	Diborano	Diborano[6]
14	CH_4	Metano	Metano
	SiH_4	Silano	Silano
	GeH_4	Germano	Germano
	SnH_4	Estanano	Estanano
15	NH_3	Amoniaco	Azano
	PH_3	Fosfina	Fosfano
	AsH_3	Arsina	Arsano
	SbH_3	Estibina	Estibano
16	H_2O	Agua	Oxidano
	H_2S	Sulfuro de hidrógeno	Sulfano
	H_2Se	Seleniuro de hidrógeno	Selano
	H_2Te	Telururo de hidrógeno	Telano
17	HF	Fluoruro de hidrógeno	Fluoruro de hidrógeno
	HCl	Cloruro de hidrógeno	Cloruro de hidrógeno
	HBr	Bromuro de hidrógeno	Bromuro de hidrógeno
	HI	Yoduro de hidrógeno	Yoduro de hidrógeno



5 Metano, CH_4



6 Amoniaco, NH_3



7 Agua, H_2O

Los compuestos ricos en electrones se forman con los elementos de los grupos 15 al 17. El amoniaco, NH_3, que tiene un par no compartido sobre el nitrógeno, y el agua, H_2O, con dos pares no compartidos sobre el oxígeno, son ejemplos. Estos tipos de moléculas exhiben generalmente basicidad de Lewis. Por ejemplo, el compuesto rico en electrones trimetilamina, $N(CH_3)_3$, reacciona con el trifluoruro de boro para formar el complejo ácido-base de Lewis trimetilamina trifluoroborano, $(H_3C)_3NBF_3$. Los halogenuros de hidrógeno, HF, HCl, HBr y HI, son otro grupo importante de compuestos ricos en electrones (sección 16.2).

Las formas geométricas de los compuestos precisos y ricos en electrones se pueden predecir mediante la reglas de la teoría de RPECV (sección 2.3). Así, el CH_4 es tetraédrico (**5**), el NH_3 piramidal trigonal (**6**), el H_2O angular (**7**) y el HF (necesariamente) lineal; sin embargo, las sencillas reglas de RPECV no indican el cambio considerable del ángulo de enlace entre el NH_3 y sus análogos más pesados o entre el H_2O y sus análogos del grupo 16. Como se señala en la tabla 9.3, los ángulos de enlace en NH_3 y H_2O son ligeramente menores que el ángulo tetraédrico, pero en sus análogos más pesados el ángulo de enlace puede ser tan pequeño como 90°. El arreglo básico tetraédrico de los pares de electrones en dichos compuestos se explica en la sección 2.6 a partir de la formación de los orbitales híbridos sp^3. La hibridación descansa en el traslapo efectivo entre los orbitales *s* y *p* del átomo central, y dicho traslapo se vuelve menos efectivo al descender en un grupo.

Tabla 9.3 Ángulos de enlace (en grados) para compuestos de hidrógeno de los grupos 15 y 16

NH_3	106.6	H_2O	104.5
PH_3	93.8	H_2S	92.1
AsH_3	91.8	H_2Se	91
SbH_3	91.3	H_2Te	89

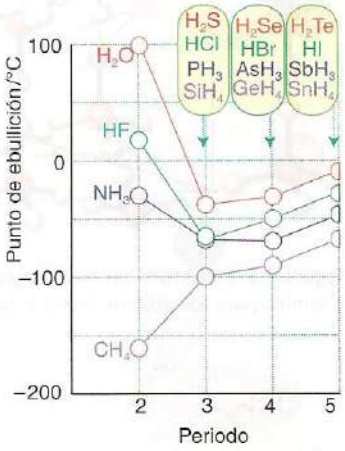


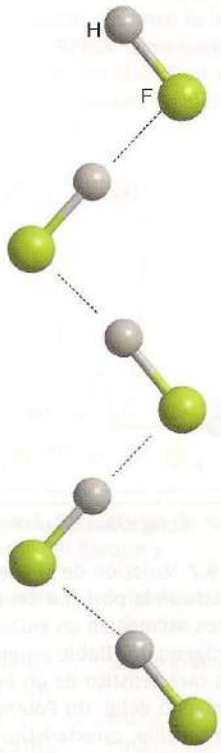
Figura 9.4 Puntos normales de ebullición de compuestos binarios de hidrógeno del bloque *p*.

(b) Enlace de hidrógeno

Puntos clave: Los compuestos de hidrógeno con los no metales electronegativos que posean al menos un par sin compartir usualmente se asocian por medio de enlaces de hidrógeno; el agua, el hielo y los clatratos de agua son ejemplos de esta asociación.

Una consecuencia importante de la presencia simultánea de átomos muy electronegativos (N, O y F) y de pares de electrones sin compartir en los compuestos ricos en electrones es la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno. El enlace E—H entre un elemento electronegativo E y el hidrógeno es muy polar, $^{\delta-}E—H^{\delta+}$, y el átomo de H cargado parcialmente positivo puede interactuar con un par sin compartir de un compuesto rico en electrones. Así, un **enlace de hidrógeno** consiste de un átomo de H ubicado entre átomos de elementos no metálicos que son más electronegativos. Esta definición incluye a los ampliamente reconocidos enlaces de hidrógeno N—H···N y O—H···O, pero excluye los puentes B—H—B de los hidruros de boro debido a que el boro no es más electronegativo que el hidrógeno. Una evidencia notable para el enlace de hidrógeno son las tendencias en los puntos de ebullición, los cuales son inusualmente altos para las moléculas de agua, amoniaco y fluoruro de hidrógeno (figura 9.4), que exhiben fuertes enlaces de hidrógeno. Algunas de las evidencias más persuasivas de los enlaces de hidrógeno provienen de datos estructurales, como la estructura de red abierta del hielo (figura 9.5), la existencia de cadenas en el sólido HF que sobreviven en parte incluso en fase vapor (**8**), y la posiión de átomos de hidrógeno en sólidos por medio de técnicas de RMN y de difracción. Como indican las tendencias de sus puntos de ebullición, el H_2S, el PH_3, el HCl y los hidruros moleculares del bloque *p* más pesados, no forman enlaces de hidrógeno fuertes.

Aunque los enlaces de hidrógeno son mucho más débiles que los convencionales (tabla 9.4), afectan profundamente las propiedades de los compuestos de hidrógeno ricos en electrones del periodo 2, como sus densidades, viscosidades, presiones de vapor y características ácido-base. Los enlaces de hidrógeno se detectan fácilmente debido al desplazamiento hacia menores números de onda y el ensanchamiento de las bandas de alargamiento E—H en los espectros de



8 $(HF)_5$

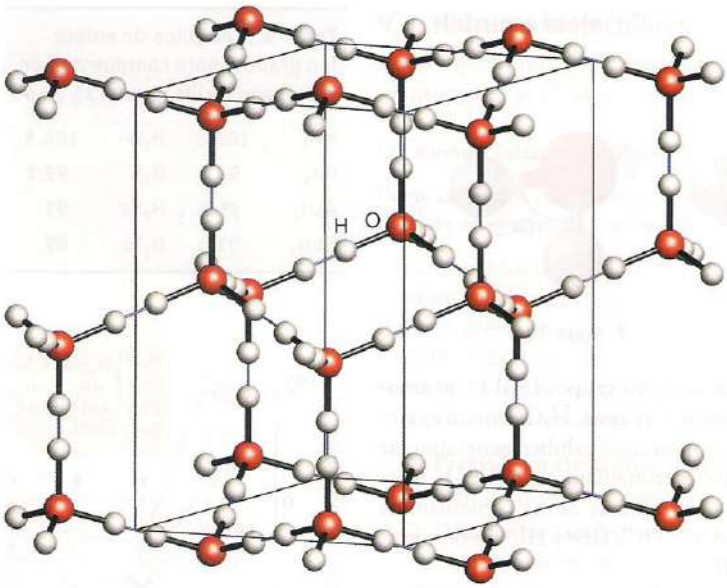


Figura 9.5 Estructura del hielo, la cual muestra todas las posiciones posibles para los átomos, aunque sólo la mitad estén realmente ocupadas.

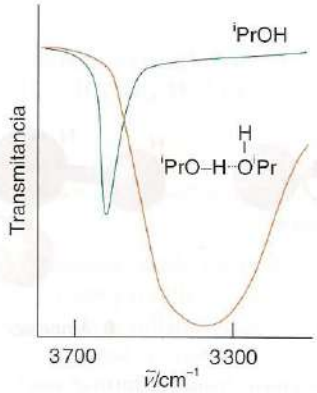


Figura 9.6 Espectros infrarrojos del 2-propanol. En la curva superior, el 2-propanol se encuentra como moléculas no asociadas en solución diluida. En la curva inferior, el alcohol puro está asociado por medio de enlaces de hidrógeno. La asociación disminuye la frecuencia y ensancha la banda de absorción O—H. (Tomado de N.B. Colthup, L.H. Daly y S.E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, Nueva York (1975).)

Tabla 9.4 Comparación entre las entalpías del enlace de hidrógeno con las entalpías de los correspondientes enlaces covalentes E—H (kJ mol^{-1})

	Enlace de hidrógeno		Enlace covalente
$HS—H\cdots SH_2$	7	S—H	363
$H_2H—H\cdots NH_3$	17	N—H	386
$HO—H\cdots OH_2$	22	O—H	464
$F—H\cdots FH$	29	F—H	465
$HO—H\cdots Cl^-$	55	Cl—H	428
$F\cdots H\cdots F^-$	465	F—H	565

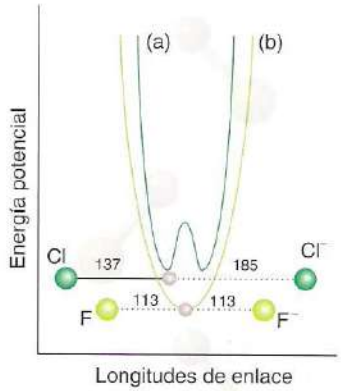


Figura 9.7 Variación de la energía potencial con la posición del protón entre dos átomos en un enlace de hidrógeno. (a) Doble potencial mínimo característico de un enlace de hidrógeno débil. (b) Potencial mínimo sencillo, característico de los enlaces de hidrógeno fuertes en $[FHF]^-$.

infrarrojo (figura 9.6) y a los desplazamientos químicos de protón inusuales en la RMN de protón. El enlace de hidrógeno puede ser simétrico o asimétrico. En los enlaces de hidrógeno asimétricos, el átomo de H no está a la mitad entre los dos núcleos, incluso cuando los átomos más fuertemente enlazados sean idénticos. Por ejemplo, el ion $[ClHCl]^-$ es lineal, pero el átomo H no se encuentra equidistante a los dos átomos de Cl (figura 9.7). En contraste, en el ion difluoruro, $[FHF]^-$, el átomo de H se halla a la mitad de la distancia entre los átomos de F; a su vez, la separación FF (226 pm) es significativamente menor que el doble del radio de van der Waals para el átomo de F (2×135 pm).

Las estructuras de los complejos con enlaces de hidrógeno han podido ser observadas en fase gaseosa por medio de la espectroscopia de microondas. La orientación del par no compartido de los compuestos ricos en electrones implicado por la teoría de RPECV muestra una buena concordancia con la orientación del HF (figura 9.8). Por ejemplo, el HF se orienta a lo largo del eje de orden 3 en NH_3 y PH_3, fuera del plano que contiene a los átomos en su complejo con el H_2O y fuera del eje del HF en el dímero del fluoruro de hidrógeno. Las determinaciones estructurales de rayos X de monocristales muestran a menudo los mismos patrones, como por ejemplo en la estructura del hielo y en la del HF sólido, si bien las fuerzas de empaquetamiento de los sólidos pueden tener una gran influencia en la orientación del enlace de hidrógeno, relativamente débil.

Una de las manifestaciones más interesantes de los enlaces de hidrógeno es la estructura del hielo. Hay al menos 10 fases diferentes para el hielo, pero sólo una es estable a presión normal. La bien conocida fase de baja presión del hielo, el hielo-I, cristaliza en una celda unitaria hexagonal en la que cada átomo de O está rodeado tetraédricamente por otros cuatro (como se

muestra en la figura 9.5). Estos átomos de O se mantienen unidos por enlaces de hidrógeno, con los enlaces O—H· · ·O y O· · ·H—O distribuidos muy aleatoriamente a través del sólido. La estructura resultante es muy abierta, lo cual explica por qué la densidad del hielo es menor que la del agua. Cuando el hielo se funde, el entramado de enlaces de hidrógeno se colapsa parcialmente.

El agua puede formar también **clatratos**, que son jaulas de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno que contienen en su interior moléculas o iones extraños. Un ejemplo es el clatrato de composición $Xe_4(CCl_4)_8(H_2O)_{68}$ (figura 9.9). En esta estructura, las jaulas —las cuales cuentan con átomos de O ubicados en sus vértices— consisten de poliedros de 14 y 12 caras en una relación 3:2. Estos átomos de O se mantienen unidos por medio de enlaces de hidrógeno y las moléculas huéspedes ocupan el interior de los poliedros. En adición a sus interesantes estructuras que ilustran la organización estructural que puede llegar a imponer la presencia de los enlaces de hidrógeno, los clatratos de agua se utilizan frecuentemente como modelos debido a la forma en que el agua parece organizarse alrededor de los grupos no polares, como los de las proteínas. Los clatratos de agua de metano se presentan en la Tierra a altas presiones y se estima que en dichas formaciones se encuentran atrapadas cantidades enormes de gas natural (véase cuadro 13.2).

Algunos compuestos iónicos forman clatratos de agua en los que el anión se incorpora al entramado por medio de enlaces de hidrógeno. Este tipo de clatratos es especialmente común con los aceptores fuertes de enlaces de hidrógeno como F^- y OH^-. Un ejemplo es el $N(CH_3)_4F{\cdot}4H_2O$ (**9**).

Un aspecto muy importante de los enlaces de hidrógeno es su papel para determinar las estructuras de las proteínas y los ácidos nucleicos. La base para la replicación del DNA resultan ser los enlaces de hidrógeno específicos que se presentan entre la adenina y la timina y entre la guanina y la citosina; en las proteínas, los enlaces de hidrógeno entre el —NH del péptido de la cadena principal de aminácidos y los grupos CO de diferentes residuos de aminoácidos son la base de las estructuras secundarias de la α hélice y la β plegada (sección 26.2).

9.5 Hidruros salinos

Puntos clave: Los compuestos de hidrógeno de los metales electropositivos se pueden considerar hidruros iónicos M^+H^-, dado que liberan H_2 en contacto con los ácidos y transfieren H^- a electrófilos.

Los hidruros del grupo 1 presentan estructuras del tipo sal gema (sección 3.9) y los del grupo 2 estructuras cristalinas como las de algunos halogenuros de los metales pesados (tabla 9.5). Estas estructuras (y sus propiedades químicas) son la base para clasificar a los compuestos de hidrógeno del bloque *s* como salinos (parecidos a una sal), con excepción del berilio. El radio iónico del H^-, determinado por difracción de rayos X, varía desde 126 pm en el LiH hasta 154 pm en el CsH. Esta gran variabilidad refleja el débil control que ejerce la única carga del protón sobre los dos electrones que lo rodean, así como la gran compresibilidad y polarizabilidad del ion H^- resultante.

Los hidruros salinos son insolubles en los disolventes no acuosos comunes, pero sí se disuelven en los halogenuros alcalinos fundidos. La electrólisis de estas soluciones salinas fundidas produce hidrógeno gaseoso en el ánodo (el sitio de la oxidación):

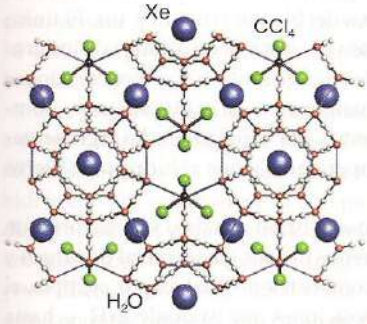
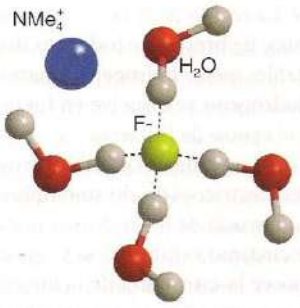


Figura 9.9 Jaulas de moléculas de agua en un clatratos, como el $Xe_4(CCl_4)_8(H_2O)_{68}$.



9 $N(CH_3)_4F{\cdot}4H_2O$

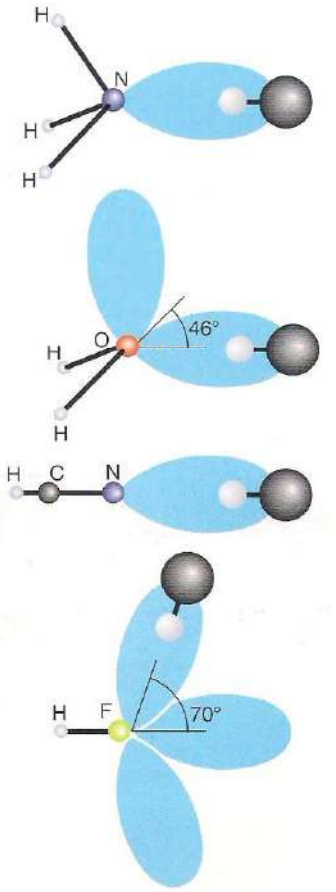


Figura 9.8 Orientación de los pares no compartidos tal como lo indica la teoría de RPECV comparada con la orientación del HF en el complejo con enlaces de hidrógeno en fase gaseosa.

Tabla 9.5 Estructuras de los hidruros del bloque *s*

Compuesto	Estructura cristalina
LiH, NaH, RbH, CsH	Sal de grano
MgH_2	Rutilo
CaH_2, SrH_2, BaH_2	$PbCl_2$ distorsionada

$$2\,H^-\,(\text{fundido}) \rightarrow H_2(g) + 2\,e^-$$

Esta reacción es una evidencia química de la existencia de H^-. La reacción de los hidruros salinos con el agua es peligrosamente vigorosa:

$$NaH(s) + H_2O\,(l) \rightarrow H_2(g) + NaOH(ac)$$

De hecho, el hidruro de sodio dividido finamente puede arder si se le expone al aire húmedo. Este fuego es difícil de extinguir, porque incluso el dióxido de carbono se reduce al entrar en contacto con los hidruros metálicos calientes (el agua, desde luego, forma aún más hidrógeno inflamable); sin embargo, será posible apagarlo si se le cubre con un sólido inerte como la arena de sílice (cuarzo). La reacción entre los hidruros metálicos y el agua se utiliza en el laboratorio para eliminar restos de agua de disolventes y gases inertes como el nitrógeno o el argón:

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(g) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + 2\,H_2(g)$$

Se prefiere el hidruro de calcio para este fin, porque es el más barato de los hidruros salinos y se puede adquirir en forma granular, que es fácil de manejar. No se deben eliminar con este procedimiento grandes cantidades de agua de los disolventes porque la reacción, fuertemente exotérmica, desprende hidrógeno inflamable.

La ausencia de disolventes adecuados limita el uso de los hidruros salinos como reactivos, pero este problema se supera parcialmente gracias a la disponibilidad de dispersiones comerciales en aceite de NaH finamente dividido. Se pueden preparar hidruros de los metales alcalinos incluso más finamente divididos y más reactivos a partir de compuestos alquilmetálicos e hidrógeno. Los hidruros de los metales alcalinos son reactivos adecuados para preparar otros hidruros. Por ejemplo, la reacción con un trialquilborano genera un hidruro complejo que es soluble en disolventes orgánicos polares y, en consecuencia, se trata de un agente reductor útil y también de una fuente de iones hidruro:

$$NaH(s) + B(C_2H_5)_3\,(et) \rightarrow Na[HB(C_2H_5)_3]\,(et)$$

donde "et" denota solución en éter etílico.

Los hidruros metálicos son agentes desprotonadores útiles:

$$NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

$$LiH(s) + CH_2Cl_2(l) \rightarrow LiCHCl_2(sol) + H_2(g)$$

El hidruro de magnesio se utiliza como medio de almacenaje de hidrógeno para celdas de combustible (cuadro 9.2). La mezcla resultante de su dispersión en aceite mineral y puede absorber hasta 100 g de hidrógeno por decímetro cúbico.

9.6 Hidruros metálicos

Puntos clave: No se conocen hidruros metálicos binarios estables para los metales de los grupos 7 al 9; los hidruros metálicos poseen conductividad metálica y el hidrógeno es apreciablemente móvil en muchos de ellos.

Los hidruros metálicos no estequiométricos se forman a partir de todos los metales del bloque *d* pertenecientes a los grupos 3, 4 y 5 y de los elementos del bloque *f* (figura 9.10). El único hidruro del grupo 6 es el CrH y no se conocen hidruros para los metales no aleados de los grupos 7, 8 y 9. La región de la tabla periódica que comprende a los grupos 7 a 9 a veces se conoce con el nombre de **brecha de hidruros** debido a que se forman pocos —si es que alguno— compuestos estables metal-hidrógeno binarios con estos elementos. Por otro lado, se ha argumentado que el hidrógeno se disuelve en hierro a muy altas temperaturas y que el hidruro de hierro abunda en el centro de la Tierra.

Los hidruros metálicos (y los hidruros de aleaciones) poseen brillo metálico y la mayoría son conductores eléctricos (de ahí su nombre); además, son menos densos que el metal de origen y frágiles. La mayoría de los hidruros metálicos tiene una composición variable; por ejemplo, el hidruro de circonio exhibe a 550°C un intervalo de composiciones que va desde $ZrH_{1.30}$ hasta $ZrH_{1.75}$ y posee la estructura de la fluorita (figura 3.33) con un número variable de posiciones del anión sin ocupar. Se puede entender la estequiometría variable y la conductividad metálica de estos hidruros en términos de un modelo en el que la banda de orbitales deslocalizados a la

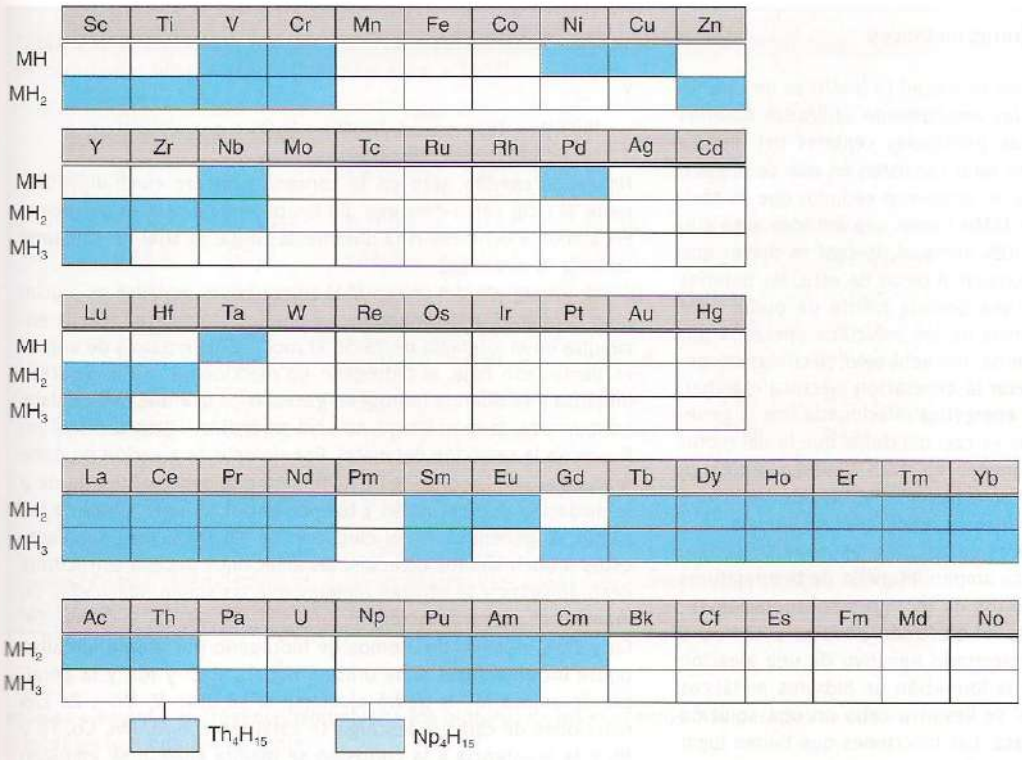


Figura 9.10 Hidruros formados por elementos de los bloques *d* y *f*. Las fórmulas corresponden a estequiometrías límite basadas en el tipo estructural.

que se atribuye la conductividad aloja a los electrones aportados por los átomos de H que llegan. En este modelo, los átomos de H y los átomos metálicos adoptan posiciones de equilibrio en el mar de electrones. Las conductividades de los hidruros metálicos suelen variar con el contenido de hidrógeno y esta variación se puede correlacionar con el grado en el que la banda de conducción se llena o se vacía al añadir o eliminar hidrógeno. Así, mientras que el CeH_{2-x} es un conductor metálico, el CeH_3 (que tiene llena la banda de conducción) es un aislante más parecido a un hidruro salino.

Los metales del grupo 10, especialmente el níquel y el platino, se utilizan frecuentemente como catalizadores de hidrogenación en los que se cree que interviene la formación de hidruros en su superficie (capítulo 25). Sin embargo, y sorprendentemente en cierta forma, a presiones moderadas sólo el paladio forma una fase estable de este tipo; su composición es PdH_x, con $x < 1$. El níquel forma fases de hidruro a presiones muy altas, pero el platino no forma absolutamente ninguna. En apariencia, la entalpía del enlace Pt—H es lo suficientemente grande para romper el enlace H—H, pero no para contrarrestar la pérdida del enlace Pt—Pt, que se produciría al formarse una cierta cantidad de hidruro de platino. En consonancia con esta interpretación, resulta que las entalpías de sublimación, que son un reflejo de las entalpías de enlace M—M, se incrementan en el orden de Pd (378 kJ mol^{-1}) < Ni (430 kJ mol^{-1}) < Pt (565 kJ mol^{-1}) (cuadro 9.3).

Una propiedad evidente para muchos hidruros metálicos es la alta movilidad del hidrógeno a temperaturas ligeramente altas. Esta movilidad se utiliza en la ultrapurificación del H_2 por difusión a través de un tubo de aleación de paladio-plata (figura 9.11). La alta movilidad del hidrógeno que contienen y su composición variable hacen que los hidruros metálicos sean medios potenciales para el almacenamiento de hidrógeno. El paladio puede absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno y se conoce a veces con el nombre de *esponja del hidrógeno*. El compuesto intermetálico $LaNi_5$ forma una fase hidruro de composición límite $LaNi_5H_6$ que, con esta composición, contiene mayor densidad de hidrógeno por unidad de volumen que el H_2 líquido. Actualmente se encuentra comercialmente disponible un sistema menos caro de composición $FeTiH_x$ ($x < 1.95$) para el almacenamiento de hidrógeno a baja presión, habiéndose utilizado como fuente de energía en pruebas de vehículos.

Cuadro 9.3 Baterías de hidruros metálicos

Una batería de hidruro metálico de níquel (o NiMH) es un tipo de batería recargable similar a las ampliamente utilizadas baterías de níquel-cadmio (NiCad). Las principales ventajas del hidruro metálico sobre las baterías de NiCd consisten en que se pueden reciclar con mayor facilidad y no contienen cadmio, que es tóxico; sin embargo, las baterías NiMH tienen una autodescarga elevada, de aproximadamente 30% mensual, lo cual es mayor que el de las de NiCd, de 20% mensual. A pesar de esto, las baterías NiMH son estudiadas como una posible fuente de poder para vehículos eléctricos. A diferencia de los vehículos operados por un motor de combustión interna, los vehículos eléctricos no generan emisiones (sin considerar la generación eléctrica externa). Adicionalmente, la eficiencia energética relacionada con la generación eléctrica para vehículos es casi del doble que la del motor de combustión interna. La energía eléctrica también reduce la dependencia social del petróleo e incrementa las oportunidades para usar el carbón, el gas y fuentes renovables de energía.

Otras propiedades atractivas de las baterías de NiMH son su alta potencia, su larga vida, su amplio intervalo de temperaturas de operación, los tiempos cortos de recarga y su operación sellada, libre de mantenimiento. El electrodo positivo está hecho de hidróxido de níquel y el electrodo negativo de una aleación de varios metales en donde la formación de hidruros metálicos es reversible. Las reacciones se llevan a cabo en una solución básica de KOH al 30% en masa. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son

$$M + H_2O + e^- \underset{\text{recarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} MH + OH^-$$

y

$$Ni(OH)_2 + HO^- \underset{\text{recarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H_2O^- + e^-$$

No existe cambio neto en la concentración de electrolitos durante el ciclo carga-descarga. En las baterías de NiCad se genera en ambos electrodos H_2O durante la carga, la cual se consume durante la descarga.

La resistencia del enlace M-H en el hidruro metálico es crucial para la operación de la batería. La entalpía de enlace ideal se encuentra en el intervalo de 25-50 kJ mol^{-2}. Si la entalpía de enlace es demasiado baja, el hidrógeno no reaccionará con la aleación metálica y se liberará hidrógeno gaseoso. Si la entalpía de enlace es muy alta, la reacción ya no será reversible. Otros factores influyen en la selección del metal. Por ejemplo, la aleación no debe reaccionar con la solución de KOH, sino que debe ser resistente a la oxidación y la corrosión y tolerar las sobrecargas (durante las cuales se genera O_2 en el electrodo de $Ni(OH)_2$). Para satisfacer estos requerimientos diversos, las aleaciones poseen estructuras desordenadas y se utilizan metales que no serían adecuados de manejar de manera aislada, incluidos Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu y Zr. El número de átomos de hidrógeno por átomo metálico podrá incrementarse si se utilizan Mg, Ti, V, Zr y Nb, y la entalpía de enlace M—H podrá ajustarse si se usan V, Mn y Zr. Las reacciones de carga y descarga se catalizan con Al, Mn, Co, Fe y Ni, y la resistencia a la corrosión se mejora cuando se emplean Cr, Mo y W. Este amplio conjunto de propiedades permite que el desempeño de las baterías NiMH sea óptimo para diferentes aplicaciones.

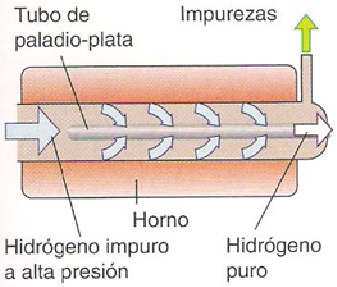


Figura 9.11 Diagrama esquemático de un purificador de hidrógeno. Debido al diferencial de presiones y a la movilidad de los átomos H en el paladio, el hidrógeno se difunde a través del tubo de paladio-plata en forma de átomos de H, pero las impurezas no.

Ejemplo 9.1 Correlación entre la clasificación y las propiedades de los compuestos del hidrógeno

Clasifique los compuestos PH_3, CsH y B_2H_6 y comente sus propiedades físicas probables. Para los compuestos moleculares, especifique su subclasificación (deficiente, preciso o rico en electrones).

Respuesta El compuesto CsH es aquel de un elemento del grupo 1, por lo cual se espera que sea un hidruro salino típico de los metales del bloque *s*; además, se trata de un aislante eléctrico con la estructura de la sal gema. Al igual que los hidruros moleculares del bloque *p*, los hidruros PH_3 y B_2H_6 son moleculares, de masa molar pequeña y muy volátiles. De hecho, son gases en condiciones normales. La estructura de Lewis indica que el PH_3 tiene un par solitario sobre el átomo de fósforo y que, por consiguiente, se trata de un compuesto molecular rico en electrones. El diborano, B_2H_6, es un compuesto con deficiencia electrónica.

Autoevaluación 9.1 Indique ecuaciones balanceadas (o NR cuando no hay reacción) para: (a) Ca + H_2, (b) NH_3 + BF_3, y (c) LiOH + H_2.

Estabilidad, síntesis y reacciones

Muchas de las propiedades químicas de los compuestos del hidrógeno se podrán racionalizar si se observan las tendencias periódicas de sus estabilidades termodinámicas, así como las polaridades del enlace E—H.

9.7 Estabilidad

Puntos clave: La formación de compuestos entre el H_2 y los metales de los grupos 1 y 2 excepto Be está favorecida termodinámicamente; al descender por un grupo del bloque *p*, las energías de los

Tabla 9.6 Energía de formación estándar de Gibbs, $\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1}), para compuestos de hidrógeno binarios de los bloques *s* y *p* a 25° C.

	Grupo						
Periodo	**1**	**2**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
2	Li H(s)	BeH_2(s)	B_3H_6(g)	CH_4(g)	NH_3(g)	H_2O(l)	HF(g)
	−68.4	(+20)	+86.7	−50.7	−16.5	−237.1	−273.2
3	NaH(s)	MgH_2(s)	AlH_3(s)	SiH_4(g)	PH_3(g)	H_2S(g)	HCl(g)
	−33.5	−35.9	(−1)	+56.9	+13.4	−33.6	−95.3
4	KH(s)	CaH_2(s)	Ga_2H_6(s)	GeH_4(g)	AsH_3(g)	H_2Se(g)	HBr(g)
	(−36)	−147.2	> 0	+113.4	+68.9	+15.9	−53.5
5	RbH(s)	SrH_2(s)		SnH_4(g)	SbH_3(g)	H_2Te(g)	HI(g)
	(−30)	(−141)		+188.3	+147.8	> 0	+1.7
6	CsH(s)	BaH_2(s)					
	(−32)	(−140)					

Tomada de *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, suplemento 2 (1982). Los valores entre paréntesis están basados en datos de $\Delta_f H^\circ$ de esta fuente y en contribuciones entrópicas.

enlaces elemento–hidrógeno disminuyen y los hidruros de los elementos más pesados se vuelven inestables termodinámicamente.

Una energía de formación de Gibbs negativa indica que la combinación directa del hidrógeno con un elemento puede ser la ruta sintética preferida para un compuesto de hidrógeno. Cuando un compuesto es inestable termodinámicamente respecto a sus elementos, se debe establecer una ruta sintética indirecta, tomando en consideración que cada etapa de ésta debe estar favorecida termodinámicamente.

Las energías estándar de Gibbs asociadas a la formación de los compuestos de hidrógeno con los elementos *s* y *p* revelan una variación regular en la estabilidad (tabla 9.6). Con la posible excepción del BeH_2, para el que no se dispone de datos de calidad, todos los hidruros del bloque *s* son exergónicos ($\Delta_f G^\circ < 0$) y, por tanto, termodinámicamente estables respecto a sus elementos a temperatura ambiente. La tendencia es errática en el grupo 13, en el que sólo el AlH_3 es exergónico. En los demás grupos del bloque *p*, los compuestos de hidrógeno de los primeros miembros de los grupos (CH_4, NH_3, H_2O y HF) son exergónicos, aunque progresivamente menos estables al descender en el grupo. Esta tendencia general a la estabilidad es en gran parte el reflejo de la disminución de la energía del enlace E—H al descender en un grupo del bloque *p* (figura 9.12). La debilidad de los enlaces formados con los elementos más pesados a menudo se atribuye al pobre traslapo que se establece entre el relativamente compacto orbital H1*s* y los más difusos orbitales *s* y *p* de los átomos más pesados de estos grupos. Los miembros más pesados se hacen más estables al pasar del grupo 14 hacia los halógenos. Por ejemplo, el SnH_4 es altamente endergónico ($\Delta_f G^\circ > 0$), mientras que el HI apenas lo es.

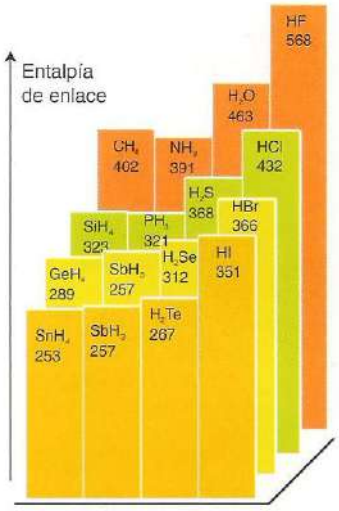


Figura 9.12 Entalpías medias de enlace (en kilojoules por mol, a 298 K).

9.8 Síntesis

Puntos clave: Las rutas generales para preparar compuestos de hidrógeno son la reacción directa del H_2 y el elemento, la protonación de aniones no metálicos y la metátesis entre una fuente de hidruros y un halogenuro o seudohalogenuro.

Existen tres métodos comunes para sintetizar compuestos binarios del hidrógeno:

1 Combinación directa de los elementos:

$$2\,E + H_2(g) \rightarrow 2\,EH$$

2 Protonación de una base de Brønsted:

$$E^- + H_2O(ac) \rightarrow EH + OH^-$$

3 Metátesis (doble sustitución) de un halogenuro o un seudohalogenuro con un hidruro:[2]

$$E^+H^- + EX \rightarrow E^+X^- + EH$$

En estas ecuaciones generales, el símbolo E podría designar también a un elemento con valencia más alta, con las correspondientes modificaciones de los detalles en las fórmulas y los coeficientes estequiométricos.

La síntesis directa se utiliza comercialmente para la preparación de compuestos con energías de formación de Gibbs negativas, incluidos el NH_3 y los hidruros de litio, sodio y calcio; sin embargo, en algunos casos será necesario utilizar presiones y temperaturas elevadas, y un catalizador para superar una cinética desfavorecida. La alta temperatura utilizada en la reacción con el litio es un ejemplo, dado que se precisa de fundir al metal para eliminar la capa superficial de hidruro que, de otro modo, lo estaría pasivando. Este inconveniente podrá evitarse en muchas preparaciones de laboratorio si se sigue una de las rutas alternativas de síntesis, de las cuales se puede ehcar mano para preparar compuestos con energías de formación de Gibbs positivas.

Un ejemplo de protonación de una base de Brønsted, como el ion nitruro, es:

$$Li_3N(s) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 3\ LiOH(ac) + NH_3(g)$$

El nitruro de litio es demasiado caro para que la reacción se pueda utilizar como método de producción comercial del amoniaco, pero es muy útil para la preparación en el laboratorio de ND_3 (utilizando D_2O en lugar de H_2O). El éxito de la reacción depende de que el ácido de Brønsted que se utiliza sea un mejor donador de protones que el ácido conjugado del anión N^{3-} (NH_3 en este caso). El agua es un ácido lo suficientemente fuerte como para protonar la base muy fuerte N^{3-}, pero se necesitaría un ácido más fuerte, como el H_2SO_4, para protonar a la base débil Cl^-:

$$NaCl(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow NaHSO_4(s) + HCl(g)$$

Un ejemplo de síntesis vía una reacción de metátesis sería

$$LiAlH_4 + SiCl_4 \rightarrow LiAlCl_4 + SiH_4$$

Esta reacción involucra (al menos formalmente) un intercambio de iones Cl^- por iones H^- en la esfera de coordinación del átomo de Si. Los hidruros de los elementos más electropositivos (LiH, NaH y AlH_4^-) son las fuentes más activas de H^-. Las fuentes más socorridas por lo general son los iones AlH_4^- y BH_4^- en sales como $LiAlH_4$ (tetrahidruroaluminato de litio, conocido comúnmente como hidruro de litio y aluminio) y $NaBH_4$ (tetrahidruroborato de sodio, conocido comúnmente como borohidruro de sodio), que son solubles en éteres que solvatan al ion del metal alcalino. De estos dos complejos aniónicos, el AlH_4^- es el donador más fuerte de hidruro.

9.9 Reacciones

Tres clases de reacciones pueden conducir a la ruptura de un enlace E—H:

1 Ruptura heterolítica por transferencia de hidruro:

$$E{-}H \rightarrow E^+ + :H^-$$

2 Ruptura homolítica:

$$E{-}H \rightarrow E\cdot + H\cdot$$

3 Ruptura heterolítica por transferencia de protón:

$$E{-}H \rightarrow :E^- + :H^+$$

Es improbable que se forme un ion H^+ o H^- libre en reacciones que tienen lugar en una solución. En su lugar, el ion se transfiere por medio de la formación de un complejo en el que interviene un puente de hidrógeno.

Se requieren experimentos detallados para establecer cuál de estos tres procesos primarios es el que tiene lugar en la práctica. Por ejemplo, cualquiera de ellos puede conducir a la adición de EH de una doble ligadura:

[2] Un seudohalogenuro es un ion diatómico o poliatómico que se parece químicamente a un ion halogenuro, como el CN^- (sección 16.3).

Sin embargo, hay algunos patrones de comportamiento que dan idea de cuál de éstos es más probable. Esto se explica en la siguiente sección.

(a) Ruptura heterolítica por transferencia de hidruro

Puntos clave: Los hidruros de los metales activos, como el LiH, son fuertemente hidrúricos: reaccionan de manera vigorosa con fuentes protónicas para liberar H_2 y formar una sal y pueden desplazar iones halogenuro para formar complejos de hidruro aniónicos como el BH_4^-.

Los compuestos con **carácter hidrúrico** reaccionan vigorosamente con los ácidos de Brønsted por medio de la transferencia de un ion H^- y con desprendimiento de H_2:

$$NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

Un compuesto que participa en esta reacción con un donador de protones débil (en este ejemplo, el agua) se clasifica como *fuertemente hidrúrico*. Un compuesto que necesita de un dador de protones fuerte se clasifica entonces como *débilmente hidrúrico* (por ejemplo, el germano, GeH_4). El carácter hidrúrico es más pronunciado hacia la parte izquierda de un periodo, donde el elemento es más electropositivo (en el bloque *s*), y decrece con rapidez luego del grupo 13. Por ejemplo, los hidruros salinos de los grupos 1 y 2 son fuertemente hidrúricos, como lo demuestran sus reacciones con agua y alcoholes. Además de la protólisis, los hidruros salinos exhiben comportamiento hidrúrico al transferir un H^- en las reacciones siguientes, sintéticamente muy útiles:

1 Metátesis con un halogenuro, como en la reacción entre el hidruro de litio finamente dividido y el tetracloruro de silicio en éter dietílico seco (et):

$$4\,LiH(s) + SiCl_4(et) \rightarrow 4\,LiCl(s) + SiH_4(g)$$

2 Adición a un ácido de Lewis:

$$LiH(s) + B(CH_3)_3(g) \rightarrow Li[BH(CH_3)_3](et)$$

3 Reacción con una fuente de protones, para producir H_2:

$$NaH(s) + CH_3OH(l) \rightarrow NaOCH_3(s) + H_2(g)$$

El átomo de H de un grupo OH es suficientemente ácido para dar esta reacción, pero no así el hidrógeno enlazado a un átomo de C. Las combinaciones de estas reacciones son también comunes. Por ejemplo, la siguiente reacción se puede concebir como de metátesis (para dar B_2H_6), en donde el H^- está sufriendo una adición (para formar BH_4^-):

$$4\,LiH(s) + BF_3(et) \rightarrow LiBH_4(et) + 3\,LiF(s)$$

(b) Ruptura homolítica

Punto clave: La ruptura homolítica de un enlace E—H para producir un radical E y H_2 tiene lugar más fácilmente para los hidruros de los elementos pesados del bloque *p*.

La ruptura homolítica se presenta fácilmente en los compuestos de hidrógeno con algunos elementos del bloque p, en especial con los más pesados. Por ejemplo, el uso de un iniciador de radicales facilita mucho la reacción entre los trialquilestananos, R_3SnH, con los halogenuros de alquilo RX, dando como resultado de la formación de radicales $R_3Sn\cdot$:

$$R_3SnH + R'X \rightarrow R'H + R_3SnH$$

La tendencia hacia las reacciones radicálicas aumenta hacia los elementos más pesados de cada grupo y, en general, los compuestos SnH son más proclives a las reacciones de radicales que los compuestos SiH. La facilidad de ruptura homolítica del enlace E—H se correlaciona con la disminución de la energía de enlace E—H al descender en un grupo.

El orden de reactividad de los halogenuros de alquilo con trialquilestananos es

RF < RCl < RBr < RI

Así, los fluoruros de alquilo no reaccionan con el R_3SnH, los cloruros de alquilo necesitan calor, fotólisis o iniciadores químicos de radicales, y tanto los bromuros como los yoduros de alquilo reaccionan de manera espontánea a temperatura ambiente. Esta tendencia indica que el paso inicial es la abstracción de halógeno.

(c) Ruptura heterolítica y transferencia protónica

Punto clave: Se dice que el hidrógeno enlazado a un elemento electronegativo tiene carácter prótico, y el compuesto asociado típicamente es un ácido de Brønsted.

Se dice que los compuestos que reaccionan por desprotonación muestran un **comportamiento prótico**: en otras palabras, son ácidos de Brønsted. La sección 5.2 plantea que la fuerza ácida de Brønsted aumenta de izquierda a derecha al recorrer un periodo del bloque *p* y al descender en un grupo. Un ejemplo claro de esta tendencia es el incremento en la acidez al pasar de CH_4 a HF. Estas reacciones son típicas de los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos que se ubican a la derecha de la tabla periódica.

Ejemplo 9.2 Utilización de compuestos de hidrógeno en síntesis

Sugiera un procedimiento para sintetizar tetraetoxialuminato de litio, $Li[Al(OEt)_4]$, a partir de $LiAlH_4$ y de los reactivos y disolventes que usted elija.

Respuesta La reacción entre el etanol, que es un compuesto ligeramente ácido, y el tetrahidroaluminato de litio, que es fuertemente hidrúrico, debería producir hidrógeno y el alcóxido deseado. La reacción se podría llevar a cabo si a una solución de $LiAlH_4$ en tetrahidrofurano se le adicionase etanol lentamente y gota a gota:

$$LiAH_4(thf) + 4\ C_2H_5OH(l) \rightarrow Li(Al(OEt)_4)(thf) + 4\ H_2(g)$$

Este tipo de reacción debe realizarse bajo una corriente de gas inerte (N_2 o Ar) para diluir el H_2, que es explosivamente inflamable.

Autoevaluación 9.2 Sugiera un método para obtener trietilmetilestanano, $MeEt_3Sn$, a partir del trietilestanano, Et_3SnH, y de un reactivo que usted elija.

LECTURAS ADICIONALES

G.A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press (1997).

_____, *Hydrogen bonds in biological systems*. Oxford University Press (1994).

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*. Wiley (1994).

P. Enghag, *Encyclopedia of the elements*. Wiley (2004).

P. Ball, *H_2O: A biography of water*. Phoenix (2004). Una mirada entretenida a la química y la física del agua.

EJERCICIOS

9.1 Se ha sugerido que el hidrógeno podría colocarse en el grupo 1, 14 o 17 de la tabla periódica. Plantee argumentos en favor y en contra de cada una de estas posturas.

9.2 Explique la relativamente baja reactividad del hidrógeno.

9.3 Asigne números de oxidación a los elementos en: (a) H_2S, (b) KH, (c) $[ReH_9]^{2-}$, (d) H_2SO_4 y (e) $H_2PO(OH)$.

9.4 Escriba ecuaciones químicas balanceadas para tres preparaciones industriales importantes del hidrógeno gaseoso. Proponga dos reacciones distintas que serían convenientes para preparar hidrógeno en el laboratorio.

9.5 Preferentemente sin consultar materiales de referencia, construya la tabla periódica, identifique los elementos y (a) indique las posiciones de los hidruros moleculares, metálicos y salinos, (b) añada signos con el fin de señalar las tendencias en $\Delta_f G^\ominus$ para los compuestos de hidrógeno de los elementos del bloque *p*, y (c) delinee las áreas en las que los hidruros moleculares son deficientes en electrones, precisos en electrones y ricos en electrones.

9.6 Describa las propiedades físicas esperadas para el agua en ausencia de enlaces de hidrógeno.

9.7 ¿Qué enlace de hidrógeno se esperaría que fuera más fuerte: el S—H···O o el O—H···S? ¿Por qué?

9.8 Nombre y clasifique los siguientes compuestos de hidrógeno: (a) BaH_2, (b) SiH_4, (c) NH_3, (d) AsH_3, (e) $PdH_{0.9}$, y (f) HI.

9.9 Identifique los compuestos del ejercicio 9.8 que proporcionen los ejemplos más claros de las características químicas siguientes y escriba una ecuación balanceada que ilustre cada una de estas características: (a) carácter hidrúrico, (b) acidez de Brønsted, (c) composición variable, y (d) basicidad de Lewis.

9.10 Clasifique los compuestos del ejercicio 9.8 en sólidos, líquidos o gaseosos a temperatura y presión ambientales. ¿Qué sólidos serían probablemente buenos conductores de la electrividad?

9.11 Utilice las estructuras de Lewis y la teoría de RPECV para predecir la forma que exhibirían las moléculas de H_2Se, P_2H_4 y H_3O^+ y asigne grupos puntuales. Represente al P_2H_4 como una estructura sesgada (esto es, donde el ángulo diedro entre los dos enlaces P—H sea distinto de cero).

9.12 Identifique la reacción que con mayor probabilidad dará la máxima proporción de HD e indique el razonamiento seguido: (a) $H_2 + D_2$ en equilibrio sobre una superficie de platino, (b) $D_2O + NaH$, y (c) electrolisis de HDO.

9.13 De la siguiente lista, identifique el compuesto que con mayor probabilidad puede sufrir reacciones vía radicales con halogenuros de alquilo y explique el motivo de su elección: H_2O, NH_3, $(CH_3)_3SiH$, $(CH_3)_3SnH$.

9.14 Ordene H_2O, H_2S y H_2Se según: (a) su acidez creciente y (b) su basicidad creciente ante un ácido duro como el protón.

9.15 Describa los tres diferentes métodos de síntesis de los compuestos binarios de hidrógeno que se utilizan comúnmente e ilustre cada uno de ellos con una ecuación química balanceada.

9.16 ¿Cuál es la tendencia del $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$ y $[GaH_4]^-$ en cuanto al carácter hidrúrico? ¿Cuál de ellos es el agente reductor más fuerte? Escriba las ecuaciones para la reacción de $[GaH_4]^-$ con un exceso de HCl(ac) 1 M.

9.17 Describa una diferencia química y las diferencias físicas importantes que se presentan entre cada uno de los compuestos del hidrógeno con los elementos del bloque *p* del periodo 2 y sus contrapartes del periodo 3.

9.18 ¿Qué tipo de sustancia se forma por interacción entre el agua y el criptón a temperaturas bajas y a una presión elevada de este gas noble? Describa la estructura en términos generales.

9.19 Bosqueje las superficies de energía potencial aproximadas para el enlace de hidrógeno entre el H_2O y el ion Cl^-, y compárelas con la superficie de energía potencial para el enlace de hidrógeno en $[FHF]^-$.

PROBLEMAS

9.1 ¿Cuál es el número de onda esperado para el alargamiento en la espectroscopía de infrarrojo para el $^3H^{35}Cl$ gaseoso si el valor correspondiente para el $^1H^{35}Cl$ es 2991 cm^{-1}?

9.2 Luego de consultar el capítulo 6, esboce el patrón cualitativo de desdoblamiento y las intensidades relativas que cada conjunto exhibiría en los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P del PH_3.

9.3 M.W. Cronyn plantea en su artículo "The proper place for hydrogen" (*J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 947) que el hidrógeno debería colocarse a la cabeza del grupo 14, inmediatamente antes del carbono. Resuma su razonamiento.

9.4 (a) Bosqueje un diagrama cualitativo de los niveles de energía de orbitales moleculares de la molécula-ion HeH^+ e indique la correlación de los niveles de los orbitales moleculares con los niveles de energía atómicos. La energía de ionización del H es 13.6 eV y la primera energía de ionización del He es 24.6 eV. (b) Estime la contribución relativa de los orbitales H1*s* y He1*s* al orbital de enlace y prediga la localización de la carga parcial positiva de la molécula polar. (c) ¿Por qué se supone que el HeH^+ es inestable en contacto con disolventes y superficies comunes?

9.5 El enlace de hidrógeno puede influir en muchas reacciones, incluidas las rapideces de enlace y disociación del O_2 con las metaloproteínas (G.D. Armstrong y A.G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3135). Describa las evidencias a favor (o en contra) para el enlace de hidrógeno con el O_2 en las metaloproteínas hemeritrina, mioglobina y hemocianina (véase la sección 26.7).

9.6 Se han obtenido evidencias espectroscópicas de la existencia de $[Ir(C_5H_5)(H_3)(PR_3)]^+$, un complejo en el que, de manera formal, uno de los ligantes es H_3^+. Idee un esquema de orbitales moleculares factible para los enlaces del complejo, suponiendo que una unidad angular H_3 ocupa una posición de coordinación e interacciona con los orbitales e_g y t_{2g} del metal. Una formulación alternativa para la estructura del complejo, sin embargo, es como una especie trihidruro con constantes de acoplamiento muy grandes (véase *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6074 y las referencias allí citadas, y especialmente *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 909 y 920). Examine las evidencias para esta formulación alterna.

9.7 Corrija las afirmaciones incorrectas en la siguiente descripción de los compuestos de hidrógeno: "El hidrógeno, que es el elemento más ligero, forma compuestos estables termodinámicamente con todos los no metales y la mayoría de los metales. Los isótopos del hidrógeno tienen números de masa de 1, 2 y 3, y el isótopo de número de masa 2 es radiactivo. La estructura de los hidruros de los elementos de los grupos 1 y 2 es la típica de los compuestos iónicos, ya que el ion H^- es compacto y tiene un radio bien definido. Las estructuras de los compuestos del hidrógeno con los no metales se pueden describir adecuadamente por medio de la teoría de RPECV. El compuesto $NaBH_4$ es un reactivo versátil, porque tiene un carácter hidrúrico mayor que el de los hidruros simples del grupo 1 como el NaH. Los hidruros de los elementos pesados como los hidruros de estaño sufren a menudo reacciones vía radicales, lo que en parte se debe a la baja energía de enlace E—H. Los hidruros de boro se denominan compuestos deficientes en electrones porque son reducidos fácilmente por el hidrógeno."

10 Los elementos del grupo 1

Los elementos

10.1 Presencia en la naturaleza y extracción

10.2 Usos de los elementos y sus compuestos

Compuestos simples

10.3 Hidruros

10.4 Halogenuros

10.5 Óxidos y compuestos relacionados

10.6 Hidróxidos

10.7 Compuestos de los oxoácidos

10.8 Nitruros

10.9 Solubilidad e hidratación

10.10 Soluciones en amoniaco líquido

Compuestos de coordinación y organometálicos

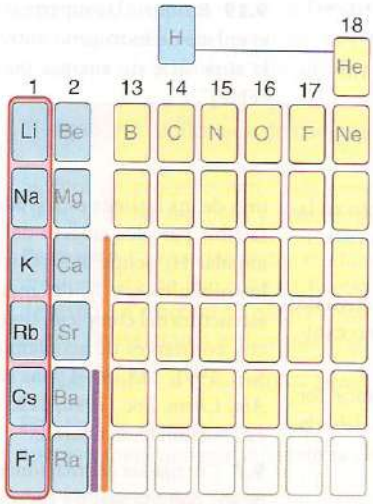
10.11 Compuestos de coordinación

10.12 Compuestos organometálicos

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS



Todos los elementos del grupo 1 son metálicos. A diferencia de la mayoría de los metales, éstos poseen bajas densidades y son muy reactivos. En este capítulo veremos la manera en la que se encuentran estos elementos en el ambiente natural y de qué manera se extraen y utilizan; asimismo, describiremos las tendencias en las propiedades de sus compuestos binarios simples y la naturaleza de los complejos y compuestos organometálicos de estos elementos.

Los elementos del grupo 1, los **metales alcalinos**, son litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. No estudiaremos al francio, que existe en forma natural sólo en cantidades diminutas y es altamente radiactivo. Todos los elementos son metálicos y constituyen compuestos iónicos simples, la mayoría de los cuales son solubles en agua. Estos elementos forman un reducido número de complejos y de compuestos organometálicos.

Los elementos

Punto clave: Las tendencias en las propiedades de los metales del grupo 1 y sus compuestos pueden explicarse en términos de las de sus radios atómicos.

Todos los elementos del grupo 1 son metales con una configuración electrónica ns^1, son conductores de la electricidad y del calor, son suaves y tienen bajos puntos de fusión cuyo valor se reduce al ir hacia abajo en el grupo. Su suavidad y los bajos puntos de fusión pueden explicarse por el hecho de que su enlace metálico es débil, puesto que cada átomo contribuye con sólo un electrón a la banda de orbitales moleculares (sección 3.17). Todos adoptan una estructura cúbica centrada en el cuerpo (sección 3.5) y debido a que esta estructura no es compacta, sus densidades son bajas. Todos los metales forman aleaciones. En la tabla 10.1 se resumen algunas de sus propiedades más importantes.

Las propiedades químicas de los elementos del grupo 1 pueden correlacionarse con la tendencia que exhiben de sus radios atómicos (figura 10.1). El aumento en el radio atómico del litio al francio lleva a una disminución en la primera energía de ionización al descender en el grupo, puesto que la capa de valencia va situándose cada vez más distante del núcleo (figura 10.2; véase también la sección 1.9). Debido a que sus primeras energías de ionización son bajas, los metales son reactivos y forman iones M^+ muy fácilmente, lo que resulta cada vez más evidente conforme se desciende hacia abajo en el grupo. Por tal razón, el litio reacciona con suavidad al contacto con el agua, el

Tabla 10.1 Selección de algunas propiedades de los elementos del grupo 1

	Li	Na	K	Rb	Cs
Radio metálico/pm	152	186	231	244	262
Radio iónico/pm	60	95	133	148	169
Energía de ionización/(kJ mol^{-1})	519	494	418	402	376
Potencial estándar/V	−3.04	−2.71	−2.94	−2.92	−3.03
Densidad (g cm^{-3})	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
Punto de fusión/° C	180	98	64	39	29
$\Delta_{hid}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	−519	−406	−322	−301	−276
$\Delta_{sub}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	161	109	90	86	79

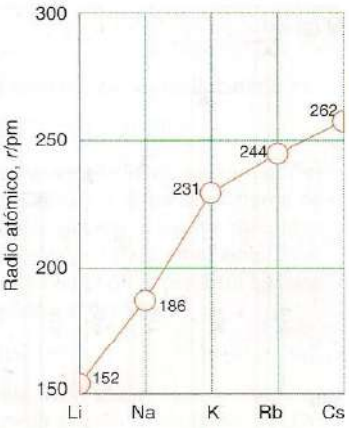


Figura 10.1 Variación en el radio atómico de los elementos del grupo 1.

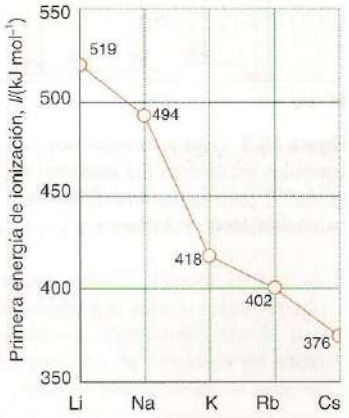


Figura 10.2 Variación en la primera energía de ionización de los elementos del grupo 1.

sodio reacciona en forma vigorosa, el potasio reacciona de una manera tan exotérmica que el hidrógeno que se libera entra en ignición, y el rubidio y el cesio lo hacen de un modo explosivo:

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,MOH\,(ac) + H_2(g)$$

Esta tendencia a formar M^+ en condiciones acuosas está confirmada por los potenciales estándar de los pares M^+/M, que son prominentes y negativos (tabla 10.1) e indica que los metales se oxidan con facilidad. La sorprendente uniformidad de los potenciales estándar de los metales alcalinos puede explicarse si se estudia el ciclo termodinámico para la semirreacción de reducción (figura 10.3). Las entalpías de sublimación e ionización disminuyen hacia abajo en el grupo (y hacen más favorable la oxidación); sin embargo, esta tendencia es contrarrestada por una entalpía de hidratación cada vez más pequeña a medida que los radios de los iones aumentan (y hacen que la oxidación se vuelva menos favorecida).

Todos los elementos deben almacenarse bajo un disolvente hidrocarbonado para prevenir la reacción con el oxígeno atmosférico, si bien el litio, el sodio y el potasio pueden manejarse en aire por periodos breves. El rubidio y el cesio deben manipularse bajo una atmósfera inerte en todo momento.

La mayoría de las tendencias en las propiedades químicas de los elementos de la tabla periódica se analizan mejor en términos de las tendencias verticales a través de un grupo o de las tendencias horizontales a lo largo de un periodo; sin embargo, el primer elemento de cada grupo también exhibe una **relación diagonal** con el elemento abajo a la derecha de él en la tabla periódica. Las relaciones diagonales surgen debido a los radios atómicos y, en consecuencia, muchas de las propiedades químicas de los dos elementos son similares (tabla 1.4). A continuación se mencionan algunos ejemplos de las similitudes existentes entre el litio y el magnesio:

1 Muchas sales de litio y magnesio exhiben un alto grado de carácter covalente en su enlace, carácter que se debe al alto poder polarizante asociado a una alta densidad de carga (sección 1.9).
2 El litio y el magnesio forman óxidos normales, mientras que otros elementos del grupo 1 forman peróxidos o superóxidos.
3 El litio es el único metal alcalino que forma un nitruro, Li_3N. Todos los elementos del grupo 2 forman nitruros.
4 El carbonato, el fosfato y el fluoruro de litio presentan solubilidades muy bajas en agua, en tanto que los compuestos correspondientes de los elementos del grupo 2 son insolubles.
5 El litio forma compuestos organometálicos similares a los del magnesio.
6 Los carbonatos de litio y magnesio se descomponen para dar el óxido del metal y dióxido de carbono, mientras que los carbonatos de los restantes metales alcalinos no se descomponen cuando se calientan.

10.1 Presencia en la naturaleza y extracción

Punto clave: Los elementos del grupo 1 pueden extraerse mediante electrólisis.

El nombre de litio proviene del griego *lithos*, que quiere decir "piedra". La presencia del litio en la naturaleza es escasa y los minerales más abundantes son la espodumena, $LiAlSi_2O_6$, que es de

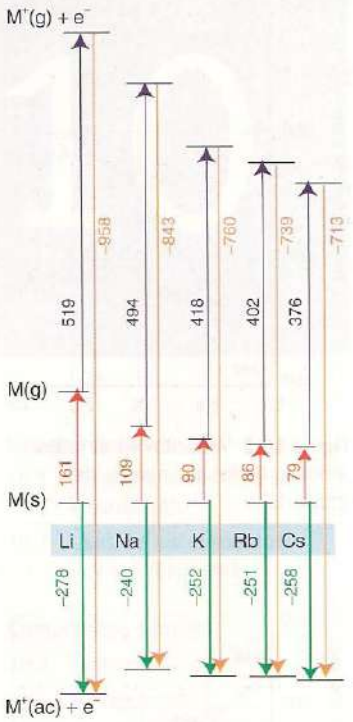


Figura 10.3 Ciclo termoquímico (cambios en la entalpía estándar en kJ mol^{-1}) para la semirreacción de oxidación $M(s) \rightarrow M^+(ac) + e^-$.

donde más se extrae al litio, y la lepidolita, que tiene la fórmula aproximada $K_2Li_3Al_4Si_7O_{21}(F, OH)_3$. La espodumena primero se convierte en LiCl y luego se electroliza para producir litio metálico.

El sodio se presenta como el mineral sal gema (NaCl), y en lagos salados y el agua de mar. Representa el 2.6% en masa de la biósfera. El metal es extraído por el *proceso Down*, consistente en la electrólisis del cloruro de sodio fundido:

$$2\,NaCl(l) \rightarrow 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$

Este proceso también se usa para la producción industrial de cloro.

El potasio se encuentra de manera natural en forma de potasa (KOH) y carnalita ($KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$). El potasio natural contiene 0.012% del isótopo radiactivo ^{40}K, que experimenta un decaimiento β para transformarse en ^{40}Ca y un proceso de captura electrones para volverse ^{40}Ar. La relación de ^{40}K y ^{40}Ar se usa para datar rocas. En principio, el potasio podría extraerse en forma electrolítica, pero la alta reactividad del elemento hace de éste un proceso muy peligroso; en lugar de ello, se calienta una mezcla de sodio y cloruro de potasio fundidos, lo que genera potasio metálico y cloruro de de sodio.

$$Na(l) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

A la temperatura de operación el potasio es un vapor, y al removerlo del sistema el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

El rubidio (del latín *rubidus*, rojo profundo) y el cesio (*caesius*, azul cielo) fueron descubiertos por Robert Bunsen en 1861. Ambos elementos se presentan como constituyentes menores del mineral lepidolita, de la cual se obtienen como subproductos de la extracción del litio. El tratamiento prolongado de la lepidolita con ácido sulfúrico forma los alumbres de los metales alcalinos, $M_2SO_4{\cdot}Al_2(SO_4)_3{\cdot}nH_2O$. Los alumbres se separan por medio de cristalizaciones fraccionadas múltiples, luego se convierten en el hidróxido por tratamiento con $Ba(OH)_2$ y después en el cloruro mediante intercambio iónico. Los metales se obtienen del cloruro fundido por reducción con calcio o bario.

$$2\,RbCl(l) + Ca(l) \rightarrow CaCl_2(l) + 2\,Rb(l)$$

El cesio también se presenta como el mineral polucita, $Cs_4Al_4Si_9O_{26}{\cdot}H_2O$. y se extrae del mineral mediante lixiviación con ácido sulfúrico para formar el alumbre $Al_2(SO_4)_3{\cdot}24H_2O$, que luego se convierte en el sulfato mediante tostación con carbono. El cloruro se genera mediante intercambio iónico y luego se reduce con calcio o bario como se describió líneas arriba.

10.2 Usos de los elementos y sus compuestos

Puntos clave: Los usos comunes del litio están relacionados con su baja densidad; los compuestos más utilizados del grupo 1 son el cloruro de sodio y el hidróxido de sodio.

Las aplicaciones del litio están relacionadas con su bajo valor de masa atómica y, en consecuencia, con su baja densidad. Dicho metal se utiliza en aleaciones para aviones y en varios tipos de baterías. La baja densidad del litio —sólo 5% de la del plomo— en conjunto con el potencial estándar fuertemente negativo para el par Li^+/Li (tabla 10.1), hace de las baterías de litio una atractiva alternativa en lugar de las de plomo-ácido (recuadro 10.1). El carbonato de litio es muy utilizado en el tratamiento de condiciones bipolares (depresión maniaca) y el estearato de litio es un lubricante muy común en la industria automotriz.

El sodio y el potasio son esenciales para la función fisiológica (sección 26.3). El sodio se usa para extraer metales más raros, como el titanio a partir del cloruro de titanio(IV). Entre los usos importantes del NaCl podemos citar su empleo para el deshielo de caminos y la producción de NaOH para la industria cloroalcalina (recuadro 10.2). El hidróxido de sodio se encuentra entre los 10 productos químicos industriales más importantes en términos del tonelaje anual producido. Otras aplicaciones comunes del sodio y sus compuestos incluyen su uso en algunas de las lámparas de alumbrado público —que dan una luz amarilla muy distintiva cuando se hace pasar una descarga eléctrica a través del vapor del elemento—, así como en la industria de la sal de mesa, del bicarbonato de sodio y de la sosa cáustica (NaOH).

El hidróxido de potasio se utiliza en la manufactura de jabón para hacer jabones líquidos "blandos". El cloruro y el sulfato de potasio se emplean como fertilizantes, mientras que el nitrato y el clorato se utilizan en incendios. El bromuro de potasio se ha utilizado como antafrodisiaco (un compuesto que reduce la libido).

Cuadro 10.1 Baterías de litio

El potencial estándar tan negativo y la baja densidad del litio lo convierten en un material anódico idóneo para manufactura de baterías. Las baterías de litio comunes; sin embargo, hay muchos tipos que se basan en diferentes compuestos y reacciones del litio.

La batería recargable de litio utilizada en computadoras y teléfonos portátiles usa $LiCoO_2$ como ánodo con un cátodo de grafito. Los iones litio se producen en el cátodo y, para mantener el balance de carga, el Co(III) se oxida a Co(IV) en el ánodo.

$$LiCoO_2(s) \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + x\ Li^+\ (disolvente) + x\ e^-$$

Los iones litio se intercalan en el grafito y regresan al electrodo de $LiCoO_2$ cuando la celda se descarga. La batería es recargable debido a que tanto el cátodo como el ánodo pueden actuar como receptores de los iones de Li^+, que pueden ir y venir dependiendo de si se lleva a cabo una carga o una descarga. Existen muchas otras baterías de litio que usan diversos materiales para los electrodos, principalmente compuestos de los metales *d*, los cuales toman parte en la reacción redox de una manera similar a como lo hace el cobalto.

Otra batería de litio popular utiliza cloruro de tionilo, $SOCl_2$. Este sistema produce una celda ligera y de alto voltaje, con una salida de energía constante. La reacción global en la batería es

$$2\ Li(s) + 3\ SOCl_2(l) \rightarrow x\ LiCl(s) + S(s) + SO_2(l)$$

La batería no requiere de un disolvente adicional, ya que tanto el $SOCl_2$ como el SO_2 permanecen líquidos a la presión interna de la batería, la cual no es recargable debido a que se precipitan tanto el azufre como el LiCl. Esta pila se utiliza en el ámbito militar, de las naves espaciales y la navegación aérea. Otro sistema de batería está basado en la reducción del SO_2:

$$2\ Li(s) + 2\ SO_2(l) \rightarrow Li_2S_2O_4(s)$$

El sistema tampoco es recargable dado que el $Li_2S_2O_4$ sólido se deposita en el cátodo. Esta batería emplea acetonitrilo (CH_3CN) como cosolvente y el manejo de este compuesto y el SO_2 representa un riesgo de seguridad. Las baterías se sellan herméticamente y no se ofrecen al público en general. Se utilizan en comunicaciones militares y en desfibriladores externos automáticos destinados a restaurar el ritmo cardiaco normal.

Las baterías recargables se analizan con mayor profundidad en el capítulo 23.

Cuadro 10.2 La industria cloroalcalina

La industria cloroalcalina tiene sus raíces en la revolución industrial, cuando se requerían grandes cantidades de álcalis para fabricar jabón y papel; asimismo, en la industria textilera también se les necesitaba. Hoy día, el hidróxido de sodio es uno de los 10 productos químicos más importantes en términos de la cantidad producida y continúa siéndolo en la manufactura de diversos productos químicos inorgánicos y en la industria de la pulpa y el papel. El cloro, el otro producto del proceso, también es importante en la industrial y se emplea en la fabricación de PVC, en la extracción de titanio y en las industrias de pulpa y de papel.

El proceso industrial se basa en la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio. El agua se reduce a hidrógeno gaseoso e iones de hidróxido en el cátodo, y los iones de cloruro se oxidan a cloro gaseoso en el ánodo:

$$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac)$$
$$2\ Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$$

Hay tres distintos tipos de celdas que se usan para la electrólisis. En una *celda de diafragma*, un diafragma evita que los iones OH^- producidos en el cátodo entren en contacto con el cloro gaseoso producido en el ánodo. Este diafragma solía fabricarse de asbesto, pero en la actualidad se hace de una malla de politetrafluoroetileno. Durante la electrólisis, la solución en el cátodo se elimina constantemente y se evapora para cristalizar las impurezas de cloruro de sodio. El hidróxido de sodio final suele contener aproximadamente 1% en masa de NaCl.

Una *celda de membrana* funciona como la celda de diafragma, excepto que las soluciones en el ánodo y el cátodo están separadas por una membrana de un polímero microporoso que es permeable sólo a los iones Na^+. La solución de hidróxido de sodio producida con esta celda suele contener alrededor de 50 ppm de iones Cl^-. La desventaja de este método es que la membrana tiene un costo elevado y puede ser taponada por trazas de impurezas.

La *celda de mercurio* emplea mercurio líquido como cátodo. El cloro gaseoso se produce en el ánodo y en el cátodo sodio metálico:

$$Na^+(ac) + e^- \rightarrow Na(Hg)$$

La amalgama de sodio-mercurio se hace reaccionar con agua en una superficie de grafito:

$$2\ Na(Hg) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(ac) + H_2(g)$$

La solución de hidróxido de sodio producida por esta ruta es muy pura y la celda de mercurio es la fuente preferida para el hidróxido de sodio sólido de alta calidad. Por desgracia, el proceso se acompaña de una descarga de mercurio en el ambiente; por ello, la industria cloroalcalina se encuentra bajo presión para que descontinúe el uso de electrodos de mercurio.

El rubidio y el cesio se utilizan a menudo en las mismas aplicaciones y frecuentemente un elemento puede sustituir al otro. El mercado para estos elementos es pequeño, pero muy especializado. Las aplicaciones incluyen vidrios que se usan en fibras ópticas en la industria de las telecomunicaciones, en equipos de visión nocturna y en celdas fotoeléctricas. El "reloj de cesio" (reloj atómico) se usa para medir el tiempo internacional estándar y para definir el segundo y el metro.

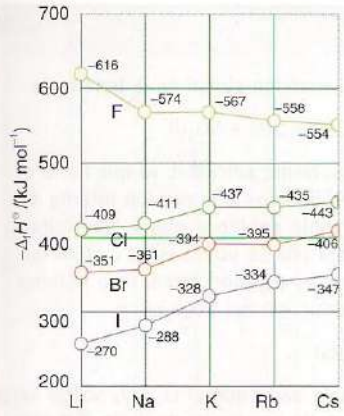


Figura 10.4 Entalpías estándar de formación de los halogenuros de los elementos del grupo 1 a 298 K.

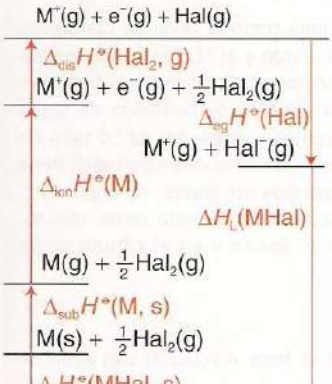


Figura 10.5 Ciclo de Born-Haber para la formación de los halogenuros del grupo 1. La suma de los cambios de entalpía en todo el ciclo es cero.

Compuestos simples

Todos los elementos del grupo 1 forman compuestos simples con el hidrógeno, el oxígeno y los halógenos, y también forman como sales de oxoácidos. Los compuestos son predominantemente iónicos.

10.3 Hidruros

Punto clave: Los hidruros de los elementos del grupo 1 son iónicos y contienen al ion H^-.

Los metales del grupo 1 forman hidruros iónicos y salinos, y cuentan con una estructura tipo de sal gema; el anión presente es el *ion hidruro*, H^-. En la sección 9.5 se analizaron en detalle estos hidruros.

Los hidruros reaccionan de manera violenta con el agua:

$$NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

El hidruro de sodio finamente dividido puede entrar en ignición si se expone al aire húmedo. Tal fuego es difícil de extinguir porque incluso el dióxido de carbono se reduce cuando entra en contacto con hidruros metálicos calientes. Los hidruros son útiles como bases no nucleofílicas y como reductores:

$$NaH(s) + NH_3(l) \rightarrow NaNH_2(am) + H_2(g)$$

donde "am" denota una solución amoniacal.

10.4 Halogenuros

Punto clave: Conforme se desciende en el grupo, la entalpía de formación se vuelve menos negativa para los fluoruros pero más negativa para los cloruros, bromuros y yoduros.

Todos los elementos del grupo 1 forman halogenuros, MX, por combinación directa de los elementos. La mayoría de los halogenuros cuentan con la estructura de sal gema con una coordinación (6,6), aunque CsCl, CsBr y CsI poseen la estructura de cloruro de cesio con una coordinación (8,8) (sección 3.9). La entalpía de formación de todos los halogenuros es grande y negativa, y conforme se desciende en el grupo se vuelve menos negativa para los fluoruros pero más negativa para los cloruros, bromuros y yoduros (figura 10.4). Estas tendencias pueden racionalizarse si se considera un ciclo de Born-Haber para la formación de los halogenuros de los elementos (figura 10.5).

Como vimos en la sección 3.11, el requerimiento de que la suma de los cambios de entalpía a lo largo de todo el ciclo de Born-Haber sea cero implica que la entalpía de formación de un compuesto sea

$$\Delta_f H^\ominus = \Delta_{sub}H^\ominus + \Delta_{ion}H^\ominus + \Delta_{dis}H^\ominus + \Delta_{eg}H^\ominus - \Delta_L H^\ominus \qquad (10.1)$$

Los primeros dos términos de la expresión son constantes para una serie de halogenuros de un metal dado, mientras que los dos siguientes varían del fluoruro al yoduro y, como puede verse en los datos de la tabla 10.2, su suma se vuelve menos negativa de F a I. El término final es la entalpía de red, que sabemos (de la ecuación de Born-Mayer, como se analizó en la sección 3.12a) es inversamente proporcional a la suma de los radios iónicos:

$$\Delta_L H^\ominus \propto \frac{1}{r_+ + r_-}$$

Como el radio del anión aumenta de F^- a I^-, la entalpía de red se vuelve cada vez más pequeña. En consecuencia, $\Delta_f H^\ominus$ se vuelve menos negativa.

Si consideramos la formación de una serie de halogenuros del grupo 1, los términos $\Delta_{dis}H^\ominus$ y $\Delta_{eg}H^\ominus$ son constantes. Los términos $\Delta_{sub}H^\ominus$ y $\Delta_{ion}H^\ominus$ varían con el metal y, como puede verse en la tabla 10.1, la suma de sus valores disminuye hacia abajo en el grupo.

La entalpía de red también decrece en la medida en la que el radio del catión se incrementa hacia abajo en un grupo. La tendencia en la entalpía de formación depende de la diferencia relativa entre estos valores, que es $(\Delta_{sub}H^\ominus + \Delta_{ion}H^\ominus) - \Delta_L H^\ominus$. Para los cloruros, bromuros y yoduros, la variación en los valores de $(\Delta_{sub}H^\ominus + \Delta_{ion}H^\ominus)$ es mayor que la variación en $\Delta_L H^\ominus$ y las entalpías de formación se vuelven más negativas hacia abajo en el grupo. Sin embargo, para los fluoruros el pequeño radio iónico del flúor asegura que las diferencias en $\Delta_L H^\ominus$ sean mayores

Tabla 10.2 Selección de datos para el análisis de las estabilidades de los halogenuros del grupo 1

	F	Cl	Br	I
Radio iónico/pm	136	181	195	216
$\frac{1}{2}\Delta_{dis}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	79	121	112	107
$\Delta_{ge}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	−328	−349	−325	−295
$(\frac{1}{2}\Delta_{dis}H^{\ominus} - \Delta_{ge}H^{\ominus})$/(kJ mol^{-1})	−249	−228	−213	−188

que las de $(\Delta_{sub}H^{\ominus} + \Delta_{ion}H^{\ominus})$, y así las entalpías de formación se vuelven menos negativas conforme se desciende en el grupo.

Ejemplo 10.1 Cálculo de entalpías de formación

Use los datos de las tablas 10.1 y 10.2 para calcular las entalpías de formación de NaF y NaCl y comente acerca de los valores obtenidos.

Respuesta Las energías de red de los compuestos pueden calcularse si se utiliza la ecuación de Kapustinskii (ecuación 3.4), que da 891 kJ mol^{-1} para NaF y 767 kJ mol^{-1} para NaCl. Entonces, de la ecuación 10.1,

$$\Delta_f H^{\ominus}(\text{NaF}) = 109 + 494 + 79 + (-328) + (-891)\ \text{kJ mol}^{-1} = -537\ \text{kj mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\ominus}(\text{NaCl}) = 109 + 494 + 121 + (-349) + (-767)\ \text{kJ mol}^{-1} = -392\ \text{kj mol}^{-1}$$

La entalpía de formación para el NaF es la más negativa y, por consiguiente, se esperaría que el fluoruro fuera más estable que el cloruro. En este caso, el término más importante en la expresión para $\Delta_f H^{\ominus}$ es la entalpía de red, $\Delta_L H^{\ominus}$, que es más grande para el NaF debido al tamaño más pequeño del anión.

Autoevaluación 10.1 Calcule las entalpías de formación para LiF y NaF y comente acerca de los valores obtenidos.

Todos los halogenuros son solubles en agua con excepción del LiF, que es sólo escasamente soluble. La baja solubilidad del LiF puede adscribirse a la alta entalpía de red debida a los radios iónicos pequeños, la cual no alcanza a ser compensada por la entalpía de hidratación (véase más adelante en este capítulo).

El cloruro de sodio se encuentra de manera natural en forma de sal gema mineral en los depósitos de antiguos lagos salinos secos. Muchos de esos depósitos se encuentran bajo tierra y se explotan mediante procesos convencionales; de manera alternativa, puede bombearse agua hacia el subsuelo para disolver la sal gema, y luego la salmuera así formada se reextrae nuevamente por bombeo. La sal gema es el mineral que más se utiliza en la industria química y se emplea ampliamente en el deshielo de caminos, ya que reduce el punto de congelación del agua. El cloruro de potasio también se recupera de antiguos lagos secos, y su principal uso es como fertilizante.

10.5 Óxidos y compuestos relacionados

Puntos clave: Sólo el litio forma un óxido normal al entrar en reacción directamente con el oxígeno; el sodio genera el peróxido y los elementos más pesados producen los superóxidos.

Como ya se mencionó, todos los elementos del grupo 1 reaccionan de manera vigorosa con el oxígeno. Sólo el litio reacciona directamente con el oxígeno para generar el óxido, Li_2O.

$$4\,Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,Li_2O(s)$$

El sodio reacciona con el oxígeno para producir el peróxido, Na_2O_2, que contiene al ion peróxido, O_2^{2-}:

$$2\,Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$$

Los restantes elementos del grupo 1 forman superóxidos, que contienen al ion paramagnético superóxido, O_2^-:

$$K(s) + O_2(g) \rightarrow KO_2(s)$$

Todos los óxidos son básicos y reaccionan con el agua para generar ion hidróxido:

$$Li_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ Li^+(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

$$Na_2O_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2O_2(ac)$$

$$2\ KO_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ K^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2O_2(ac) + O_2(g)$$

Los óxidos normales de sodio, potasio, rubidio y cesio pueden prepararse calentando el metal con una cantidad limitada de oxígeno o por medio de descomposición del peróxido o el superóxido.

$$Na_2O_2(s) \rightarrow Na_2O(s) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g)$$

La estabilidad de peróxidos y superóxidos a esta descomposición se incrementa hacia abajo en el grupo, dejando al Li_2O_2 como el menos estable y al Cs_2O_2 como el más estable. El peróxido de sodio es un agente oxidante muy utilizado, ya que se trata de una fuente de oxígeno accesible que permite obtener este gas con sólo calentarlo. La tendencia del peróxido o del superóxido a descomponerse en el óxido puede explicarse si se examinan las entalpías de red de los compuestos. Como se analizó antes, la entalpía de red es inversamente proporcional a la suma de los radios iónicos; en consecuencia, como el ion O^{2-} es más pequeño que el ion O_2^{2-} o el O_2^-, la entalpía de red de cualquier óxido será más grande que la correspondiente al peróxido o al superóxido. Al descender en el grupo, el radio de los cationes aumenta y las entalpías de red tanto del óxido como del peróxido (o del superóxido) se reducen. Por consiguiente, la *diferencia* entre las dos entalpías de red disminuye y la tendencia a descomponerse se va abatiendo.

El superóxido de potasio, KO_2, absorbe dióxido de carbono y libera oxígeno. Esta reacción se aprovecha para purificar el aire en lugares como los submarinos y en los aparatos de respiración.

$$4\ KO_2(s) + 2\ CO_2(g) \rightarrow 2\ K_2CO_3(s) + 3\ O_2(g)$$

$$K_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2\ KHCO_3(s)$$

Todos los metales del grupo 1 pueden formar ozónidos, compuestos que contienen al ion ozónido, O_3^-. Los ozónidos de K, Rb y Cs se obtienen al calentar el peróxido o el superóxido con ozono, mientras que los ozónidos de sodio y litio pueden prepararse mediante intercambio iónico con el CsO_3 en amoniaco líquido. Estos compuestos son muy inestables y explotan con violencia.

$$2\ KO_3(s) \rightarrow 2\ KO_2(s) + O_2(s)$$

La oxidación parcial de rubidio y cesio produce subóxidos de diferentes composiciones. Se requieren condiciones especiales para formar esos compuestos, en los cuales los elementos aparecen con números de oxidación menores a +1. Dichos compuestos se forman sólo cuando el aire, el agua y otros agentes oxidantes se excluyen rigurosamente. Por ejemplo, con un suministro deficiente de oxígeno, se forman por reacción con el rubidio o el cesio una serie de óxidos de composición rica en el metal. Estos compuestos son de color oscuro, altamente reactivos y son conductores metálicos. Poseen fórmulas como Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_3O_4, y Cs_7O. Una pista acerca de la naturaleza de estos compuestos es que el Rb_9O_2 está formado por átomos de O rodeados por seis átomos de Rb ubicados en disposición octaédrica; a su vez, dos de estos octaedros vecinos se encuentran compartiendo una cara (figura 10.6). La conducción metálica de estos compuestos sugiere que los electrones de valencia se delocalizan más allá de los clusters individuales de Rb_9O_2.

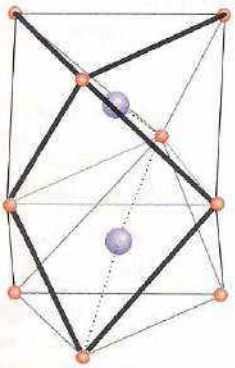


Figura 10.6 Estructura del Rb_9O_2. Cada átomo de O está rodeado de un octaedro de átomos de Rb, compartiendo con un octaedro vecino una de las caras triangulares.

Ejemplo 10.2 Predicción de estabilidades de peróxidos

Los radios iónicos de los iones O^{2-} y O_2^{2-} son de 140 y 176 pm, respectivamente. Use los datos de la tabla 10.1 y la ecuación de Kapustinskii (ecuación 3.4) para calcular la diferencia entre las energías de red del Na_2O y del Na_2O_2. Realice el mismo cálculo para el Rb_2O y el Rb_2O_2 y comente acerca de los resultados.

Respuesta La ecuación de Kapustinskii da los siguientes valores de energía de red:

Na_2O	Na_2O_2	Rb_2O	Rb_2O_2	
1978	1782	1680	1536	kJ mol^{-1}

La diferencia entre los valores para el sodio es de 196 kJ mol^{-1} y para el rubidio de 144 kJ mol^{-1}, lo que viene a confirmar que la diferencia entre estos valores disminuye hacia abajo en el grupo. Esto da como resultado una tendencia cada vez menor del peróxido a descomponerse.

Autoevaluación 10.2 Todos los ozónidos del grupo 1 son inestables. Prediga si la inestabilidad aumenta o disminuye hacia abajo en el grupo.

10.6 Hidróxidos

Punto clave: Todos los hidróxidos del grupo 1 absorben agua de la atmósfera.

Todos los hidróxidos son sólidos blancos, translúcidos y delicuescentes, y absorben agua de la atmósfera exotérmicamente. El hidróxido de litio, LiOH, forma el hidrato estable, $LiOH{\cdot}8H_2O$. La solubilidad de los hidróxidos los convierte en una fuente accesible de iones de OH^- en el laboratorio y en la industria. El hidróxido de potasio, KOH, es soluble en etanol, y esta "potasa alcohólica" se trata de un reactivo útil en síntesis orgánica.

El hidróxido de sodio es producido por la industria cloroalcalina (véase el recuadro 10.2) y se usa como reactivo en la industria de los compuestos químicos orgánicos y en la preparación de otros productos inorgánicos; también se emplea en la industria del papel y en la de los alimentos para degradar proteínas: por ejemplo, las aceitunas se remojan en una solución de hidróxido de sodio con el fin de que la cáscara adquiera la suficiente suavidad como para ser comestible. Las aplicaciones domésticas están basadas en la acción del NaOH sobre las grasas, y esto se aprovecha ampliamente para preparar soluciones limpiadoras de hornos y drenajes. En algunos limpiadores de drenajes "espumosos" por ejemplo se le mezcla con polvo de aluminio para que se libere hidrógeno gaseoso —producto de la reacción—; esto provoca que la mezcla se agite, mejorando con ello la interacción con el NaOH.

$$2\,Al(s) + 2\,OH^-(ac) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,[Al(OH)_4]^-(ac) + 3\,H_2(g)$$

10.7 Compuestos de los oxoácidos

Los elementos del grupo 1 forman sales con la mayoría de los oxoácidos. Las sales de los oxoácidos del grupo 1 más importantes para la industria son el carbonato de sodio, comúnmente llamado *ceniza de sosa*, y el hidrogenocarbonato de sodio, conocido como *bicarbonato de sodio*.

(a) Carbonatos

Punto clave: Los carbonatos del grupo 1 son solubles y se descomponen en el óxido cuando se calientan.

Los elementos del grupo 1 forman los únicos carbonatos solubles (con excepción del ion NH_4^+), aunque el carbonato de litio es sólo escasamente soluble.

Durante muchos años, el carbonato de sodio se produjo mediante el proceso Solvay. La reacción global es

$$2\,NaCl(ac) + CaCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CaCl_2(ac)$$

El equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda debido a la alta energía de red del $CaCO_3$, si bien el proceso real se vale de una compleja ruta de transformaciones sucesivas. Primeramente se hacen pasar amoniaco y dióxido de carbono por una solución de cloruro de sodio saturado para formar iones amonio e hidrogenocarbonato solubles. Luego, cuando esta solución se enfría por debajo de 15° C se precipita hidrogenocarbonato de sodio, el cual se filtra y luego se calienta para producir carbonato de sodio. El proceso es muy demandante de energía y genera grandes cantidades de cloruro de calcio como subproducto. Estos problemas explican el porqué el carbonato de sodio ahora se extrae del subsuelo de los lugares en donde existen fuentes del mineral trona, que contiene sesquicarbonato de sodio, $Na_3(CO_3)(HCO_3){\cdot}2H_2O$.

El carbonato de sodio encuentra uso principalmente en la fabricación de vidrio, en donde se le calienta con sílice para formar silicato de sodio, $Na_2O{\cdot}xSiO_2$, y como ablandador de agua, para eliminar los iones Ca^{2+} como carbonato de calcio, las "escamas" que se forman en las ollas en las regiones de aguas duras. El carbonato de potasio se produce al tratar KOH con dióxido de carbono y se utiliza en la manufactura del vidrio y de cerámicos.

El carbonato de litio se descompone al calentarse:

$$Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(s) + CO_2(g)$$

Los carbonatos de los elementos más pesados no se descomponen de manera significativa incluso cuando se calientan a temperaturas muy altas. La influencia estabilizadora de un catión grande con un anión grande puede explicarse en términos de las tendencias en las energías de red y se analizó en la sección 3.15.

Ejemplo 10.3 Predicción de las estabilidades térmicas de los carbonatos

Use la ecuación de Kapustinskii (ecuación 3.4), los radios iónicos dados en la tabla 10.1 y los radios de los iones de óxido y carbonato (140 pm y 164 pm, respectivamente) para calcular las diferencias entre las entalpías de red del carbonato y el óxido de (a) sodio y (b) rubidio. Haga comentarios acerca de los resultados obtenidos.

Respuesta La ecuación de Kapustinskii da los siguientes valores para las entalpías de red de los compuestos

	Na_2CO_3	Na_2O	Rb_2CO_3	Rb_2O
$\Delta_L H$/(kj mol^{-1})	1620	1757	1380	1479

La diferencia entre el carbonato y el óxido para el sodio y el rubidio es de 137 y 99 kJ mol^{-1}, respectivamente. Este cálculo confirma que la diferencia entre las entalpías de red del carbonato y el óxido disminuye hacia abajo en el grupo.

Autoevaluación 10.3 Dibuje un ciclo termodinámico para la descomposición de un carbonato del grupo 1 en el óxido y el dióxido de carbono.

(b) Hidrogenocarbonatos

Puntos clave: El hidrogenocarbonato de sodio es menos soluble que el carbonato y libera CO_2 cuando se le calienta.

El hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato de sodio) es menos soluble que el carbonato de sodio en agua y puede prepararse mediante el burbujeo de dióxido de carbono a través de una solución saturada del carbonato:

$$Na_2CO_3(ac) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaHCO_3(s)$$

La inversa de esta reacción tiene lugar cuando se calienta el hidrogenocarbonato:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Esta reacción es la base para utilizar al hidrogenocarbonato de sodio en los extintores de fuego. La sal en polvo sofoca las llamas y se descompone al calor de las llamas para liberar dióxido de carbono y agua, que actúan como extintores. Esta reacción también es la base para utilizar al hidrogenocarbonato de sodio en pastelería, debido a que cuando el dióxido de carbono y el vapor de agua son liberados durante el proceso de horneado, hacen que el producto se "levante". Un agente más efectivo para expandir es el polvo para hornear, en el cual el hidrogenocarbonato de sodio se mezcla con dihidrogenofosfato de calcio:

$$2\ NaHCO_3(s) + Ca_2(H_2PO_4)_2(s) \rightarrow Na_2HPO_4(s) + CaHPO_4(s) + 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

El hidrogenocarbonato de potasio se utiliza como amortiguador en la producción de vino, en el tratamiento de aguas, como amortiguador en detergentes líquidos con pH bajo, como aditivo en bebidas sin alcohol y como antiácido para combatir la indigestión.

(c) Otras oxosales

Punto clave: Los nitratos de los elementos del grupo 1 se utilizan como fertilizantes y explosivos.

El sulfato de sodio, Na_2SO_4, es muy soluble y forma fácilmente hidratos. La fuente comercial más importante de sulfato de sodio proviene de la generación del ácido clorhídrico a partir de cloruro de sodio, en donde se le obtiene como un subproducto:

$$NaCl(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\ HCl(ac)$$

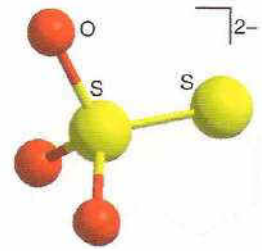
También se obtiene como subproducto de otros procesos industriales, incluidas la desulfurización de gases de combustión y de la fabricación del rayón. El sulfato de sodio se usa principalmente en el procesamiento de pulpa de madera para elaborar cartón para empaques y para encuadernación. Durante el proceso, el sulfato de sodio se reduce a sulfito de sodio, que disuelve la lignina de la madera (la lignina se recupera de la pulpa y se emplea como adhesivo y aglutinante). También se utiliza en la fabricación de vidrio, en detergentes y como laxante suave.

El tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, que contiene el ion tiosulfato $S_2O_3^{2-}$ (**1**), se disuelve fácilmente en el agua y se trata de un agente reductor suave.

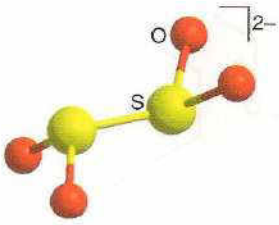
$$S_4O_6^{2-}(ac) \rightarrow 2\ S_2O_3^{2-}(ac) + 2\ e^- \quad E^\circ = +0.08\ V$$

Su principal uso es en fotografía como revelador aprovechándose su reacción con los iones plata, con los cuales forma un complejo soluble. El tionito de sodio, $Na_2S_2O_4$, que contiene el ion tionito, $S_2O_4^{2-}$ (**2**), se emplea como un agente reductor de amplio uso en bioquímica.

El nitrato de sodio, $NaNO_3$, es delicuescente y se emplea en la elaboración de otros nitratos, en fertilizantes y explosivos. Por su parte, al nitrato de potasio, KNO_3, se le halla de manera natural constituyendo el salitre; es ligeramente soluble en agua fría y muy soluble en agua caliente; ha sido muy utilizado en la manufactura de pólvora desde el siglo XII, así como en la fabricación de explosivos, fuegos pirotécnicos, cerillos y fertilizantes.



1 $S_2O_3^{2-}$



2 $S_2O_4^{2-}$

10.8 Nitruros

Punto clave: Sólo el litio forma un nitruro mediante interacción directa con nitrógeno.

Aunque el litio es el menos reactivo de los metales del grupo 1, es el único que (al igual que el magnesio) forma un nitruro por combinación directa con el nitrógeno:

$$6\ Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2\ Li_3N(s)$$

El nitruro de litio posee potencial como material de almacenamiento de hidrógeno. Almacena hasta un 11.5% en masa cuando se le expone a hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas. El Li_3N reacciona con hidrógeno para formar $LiNH_2$ y LiH en una reacción reversible:

$$Li_3N(s) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons LiNH_2(s) + 2\ LiH(s)$$

Cuando se calientan a 1 700° C, el $LiNH_2$ y el LiH reaccionan entre sí para formar Li_3N y liberar hidrógeno.

Los otros elementos del grupo 1 forman azidas, que contienen el ion N_3^-, por medio de una reacción directa entre los elementos:

$$2\ Na(s) + 3\ N_2(g) \rightarrow 2\ NaN_3(s)$$

El nitruro de sodio se sintetizó recientemente por deposición de átomos de Na y N en una superficie de zafiro enfriado a temperaturas de nitrógeno líquido. El compuesto se descompone a 870° C.

10.9 Solubilidad e hidratación

Puntos clave: Hay una amplia variación en la solubilidad de las sales comunes; sólo el litio y el sodio forman sales hidratadas.

Todas las sales comunes de los metales del grupo 1 son solubles en agua. Las solubilidades comprenden una amplia gama de valores; algunas de las más solubles son aquellas para las cuales existe la mayor diferencia entre los radios del catión y del anión. Por consiguiente, las solubilidades de los halogenuros de litio aumentan del fluoruro al bromuro, mientras que para el cesio la tendencia es a la inversa. La explicación de estas tendencias se analizó en la sección 3.15.

No todas las sales de los metales alcalinos se presentan como sus hidratos. Las entalpías de red de las sales hidratadas son más bajas que para la sal anhidra, ya que el radio del catión

aumenta de manera efectiva por acción de la esfera de hidratación y están más lejos sus aniones circundantes. La sal hidratada se verá favorecida si esta disminución en la entalpía de red se ve compensada por la entalpía de hidratación. La entalpía de hidratación depende de la interacción ion-dipolo entre el catión y la molécula de agua polar. Esta interacción es más grande cuando el catión tiene una alta densidad de carga. Los cationes metálicos del grupo 1 tienen una baja densidad de carga debido a sus grandes radios y a su baja carga; en consecuencia, la mayoría de sus sales son anhidras. Hay unas cuantas excepciones para los iones de litio y de sodio, los más pequeños, como por ejemplo el $LiOH{\cdot}8H_2O$.

10.10 Soluciones en amoniaco líquido

Puntos clave: El sodio se disuelve en amoniaco líquido para obtener una solución que es azul cuando se diluye y bronce cuando se concentra.

El sodio se disuelve en amoniaco líquido puro y anhidro (sin evolución de hidrógeno) para obtener soluciones que adquieren un color azul profundo cuando se diluyen. El color de esas **soluciones metal-amoniaco** proviene del extremo de una fuerte banda de absorción cuyo máximo se encuentra en el infrarrojo cercano.[1] La disolución de sodio en amoniaco líquido para dar una solución muy diluida está representada por la ecuación

$$Na(s) \rightarrow Na^+(am) + e^-(am)$$

Estas soluciones sobreviven durante largos periodos a la temperatura de ebullición del amoniaco (−33° C) y en ausencia de aire; sin embargo, sólo son metaestables, y su descomposición se ve catalizada por algunos compuestos del bloque *d*:

$$Na^+(am) + e^-(am) + NH_3(l) \rightarrow NaNH_2(am) + \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

Las soluciones metal-amoniaco concentradas tienen un color bronce metálico y poseen una conductancia eléctrica cercana a la del metal. Estas soluciones se han descrito como "metales expandidos" en los que el $e^-(am)$ se encuentra asociado al catión amoniatado. Esta descripción está sustentada por el hecho de que, en soluciones saturadas, la relación amoniaco a metal se encuentra entre 5 y 10, lo cual corresponde con un número de coordinación razonable para el metal.

Las soluciones azules metal-amoniaco son magníficos agentes reductores. Por ejemplo el $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$, un complejo de Ni(I) en el cual el níquel se halla en un estado de oxidación inusualmente bajo, puede ser preparado mediante la reducción de Ni(II) con potasio en amoniaco líquido:

$$2\,K_2[Ni(CN)_4] + 2\,K^+(am) + 2\,e^-(am) \rightarrow K_4[Ni_2(CN)_6](am) + 2\,KCN$$

La reacción se lleva a cabo en ausencia de aire en un recipiente enfriado al punto de ebullición del amoniaco.

Los metales alcalinos también se disuelven en éteres y alquilaminas para dar soluciones con espectros de absorción que dependen del metal alcalino. La dependencia del metal sugiere que el espectro está asociado con una transferencia de carga de un *ion alcaluro*, M^- (como un ion soduro, Na^-), al disolvente. Otra evidencia de la existencia de iones alcaluro es el diamagnetismo asociado a la especie asignada como M^-, la cual debería tener la configuración electrónica de capa de valencia s^2 con espines apareados. Otra observación en concordancia con esta interpretación es que, cuando se disuelve la aleación sodio/potasio, la banda dependiente del metal es la misma que para las soluciones de sodio. Cuando la etilendiamina (1,2-diaminoetano, "en") se usa como disolvente, no se observa la banda independiente del metal, por lo que la ecuación de la disolución se escribe como

$$2\,Na(s) \rightarrow Na^+(en) + Na^-(en)$$

$$NaK(l) \rightarrow K^+(en) + Na^-(en)$$

Compuestos de coordinación y organometálicos

Los elementos del grupo 1 forman compuestos de coordinación con ligantes que contienen átomos de O o N. Los complejos más estables se forman con ligantes quelatantes y macrociclos. Los compuestos organometálicos de los elementos del grupo 1 son pirofóricos y se hidrolizan fácilmente.

[1] Otros metales electropositivos con bajas entalpías de sublimación, incluidos el calcio y el europio, se disuelven en amoniaco líquido para dar soluciones con un color azul que es independiente del metal.

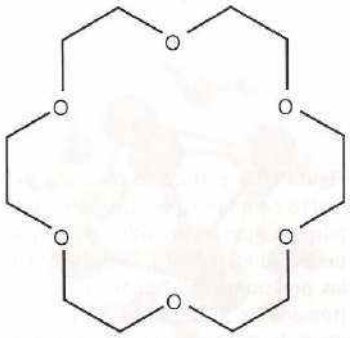
10.11 Compuestos de coordinación

Punto clave: Los elementos del grupo 1 forman complejos estables con ligantes polidentados.

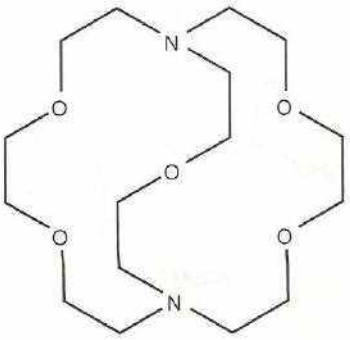
Los iones de los metales del grupo 1 son ácidos de Lewis "duros" (sección 4.15). Por lo tanto, la mayoría de los complejos que forman surgen de interacciones culómbicas con donadores pequeños y duros, como los que poseen átomos de O o N. Los ligantes monodentados se enlazan sólo débilmente a causa de las interacciones culómbicas poco efectivas y de la ausencia de un enlace covalente significativo con estos iones. En la especie $M(OH_2)_n^+$, los ligantes se intercambian fácilmente con las moléculas del agua, que actúa como disolvente. Los ligantes quelatantes como el ion etilendiaminotetraacetato, $(O_2C)_2NCH_2CH_2N(CO_2)_2^{4-}$, poseen constantes de formación mucho más altas; sin embargo, es con los macrociclos y con los ligantes relacionados que podemos ver a los complejos más fuertes que puedan ser generados. Los éteres corona como el 18-corona-6 (**3**) forman complejos con los iones de los metales alcalinos que son razonablemente estables en solución no acuosa. Los ligantes criptantes bicíclicos, como el cripto 2.2.1 (**4**) y el cripto 2.2.2 (**5**), forman complejos con los metales alcalinos que son aún más estables, y pueden sobrevivir incluso en solución acuosa. Estos ligantes son selectivos para un ion particular de los metales, siendo el factor dominante el ajuste entre el catión y la cavidad en el ligante que lo acomoda (figura 10.7).

Se piensa que uno de estos ejemplos de ajuste entre el catión y la cavidad del ligante es el responsable del transporte de iones Na^+ y K^+ a través de las membranas celulares (sección 26.3). Los iones atraviesan la membrana celular hidrofóbica por medio de moléculas proteínicas fijas que contienen cavidades alineadas con átomos donadores. Los átomos donadores se encuentran dispuestos para formar una cavidad cuyo tamaño determina si lo que se enlaza es Na^+ o K^+. Estos *canales iónicos* regulan los diferenciales de concentración de Na^+/K^+ a través de la membrana celular, lo que resulta esencial para algunas de las funciones de la célula. La molécula de origen natural valinomicina (**6**) es un antibiótico que coordina de manera selectiva al K^+: el complejo hidrofóbico 1:1 resultante transporta K^+ a través de la membrana celular bacteriana despolarizando el diferencial iónico y generando la muerte celular.

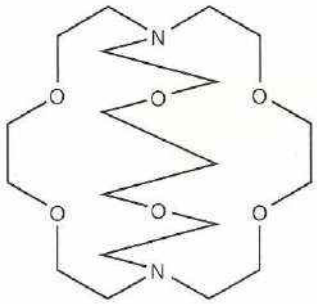
La complejación de sodio con un criptante puede usarse para preparar soduros sólidos, como $[Na(2.2.2)]^+Na^-$, donde (2.2.2) denota al ligante criptante. La determinación de la estructura por rayos X revela la presencia de iones $[Na(2.2.2)]^+$ y Na^-, este último ubicado en una cavidad del cristal con un radio aparente más grande que el del I^-. La naturaleza precisa de los productos de esta reacción varía con la relación de sodio a criptante. También es posible



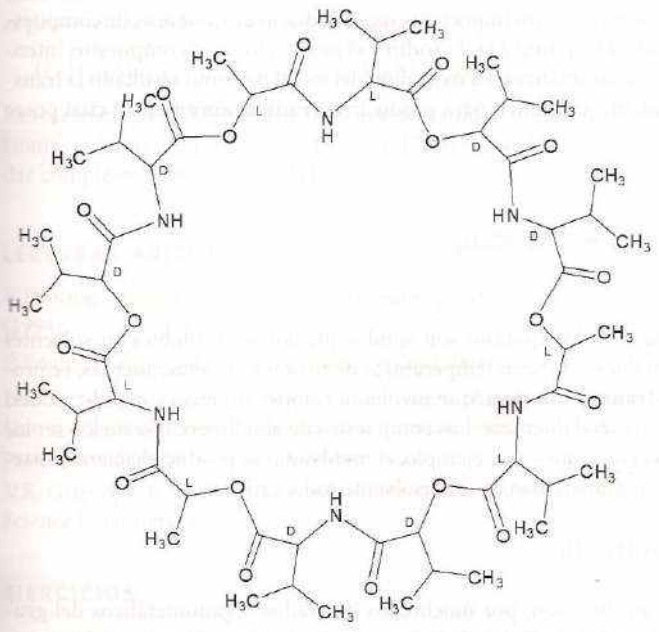
3 18-corona-6



4 2.2.1 cripto



5 2.2.2 cripto



6 Valinomicina

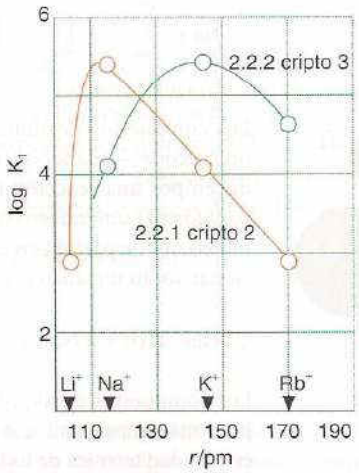


Figura 10.7 Constantes de formación de complejos de los metales del grupo 1 con ligantes criptantes graficadas contra el radio del catión. Nótese que el más pequeño cripto 2.2.1 favorece la formación del complejo con el Na^+ y el cripto 2.2.2, más grande, favorece al K^+.

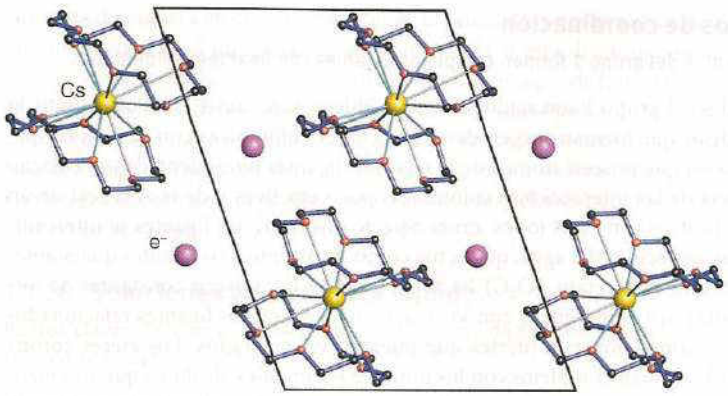


Figura 10.8 Estructura cristalina de $[Cs(18\text{-corona-}6)_2]^+e^-$. Las esferas púrpura marcan los sitios de mayor densidad electrónica, indicando así las posiciones del "anión" e^- (tomada de S. B. Dawes, D. L. Ward, R. H. Huang y J. J. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3534).

cristalizar sólidos que contengan electrones solvatados, los llamados **electruros**, y obtener sus estructuras cristalinas de rayos X. Por ejemplo, en la figura 10.8 se muestra la posición inferida del máximo de densidad electrónica en un sólido de este tipo. La preparación de soduros y otros alcaluros demuestra la gran influencia de los disolventes y agentes complejantes en las propiedades químicas de los metales. Otro ejemplo de esas influencias es la capacidad de los éteres corona para producir iones Cl^- reactivos en disolventes orgánicos. Cuando una solución acuosa de NaCl se agita en un embudo de separación con una solución de 18-corona-6 en un disolvente orgánico, los iones Na^+ pasan a la fase orgánica trayendo consigo a los iones Cl^-.

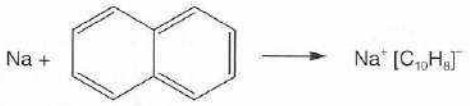
10.12 Compuestos organometálicos

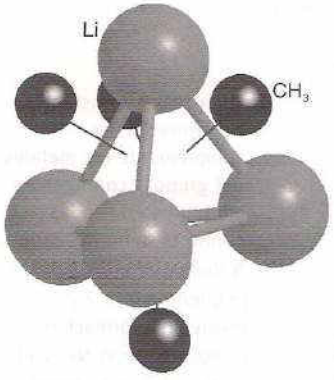
Punto clave: Los compuestos organometálicos de los elementos del grupo 1 son inestables y pirofóricos.

Los elementos del grupo 1 forman diversos compuestos organometálicos que son inestables en presencia del agua y pirofóricos al contacto con el aire; se preparan en disolventes orgánicos como el tetrahidrofurano (THF) o el diclorometano. Los compuestos orgánicos próticos (donadores de protones) forman compuestos organometálicos iónicos con los metales del grupo 1. Por ejemplo, el ciclopentadieno reacciona con sodio metálico en THF:

$$Na + C_5H_6 \rightarrow Na^+[C_5H_5]^- + \tfrac{1}{2}H_2$$

El anión ciclopentadienido resultante es un importante intermediario en la síntesis de compuestos organometálicos del bloque *d* (capítulo 21). El sodio y el potasio forman compuestos intensamente coloreados con especies aromáticas. La oxidación del metal da como resultado la transferencia de un electrón al sistema aromático para producir un **radical aniónico**, el cual posee un electrón desapareado:





7 Li_4Me_4

Los compuestos de alquilsodio y alquilpotasio son sólidos incoloros, insolubles en solventes orgánicos y —cuando son estables— poseen temperaturas de fusión muy altas; además, se producen por una **reacción de transmetalación**, que involucra romper un enlace metal-carbono para formar uno nuevo con un metal diferente. Los compuestos de alquilmercurio suelen ser los materiales de partida en estas reacciones: por ejemplo, el metilsodio se produce haciendo reaccionar sodio metálico con dimetilmercurio en un disolvente hidrocarbonado:

$$Hg(CH_3)_2 + 2\,Na \rightarrow 2\,NaCH_3 + Hg$$

Los compuestos de alquil y aril litio son, por mucho, los derivados organometálicos del grupo 1 más importantes: son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, cuentan con la mayor estabilidad térmica de todo el grupo y son solubles en disolventes orgánicos no polares, como el

THF. Pueden prepararse a partir de un halogenuro de alquilo y litio metálico o mediante la reacción de una especie orgánica con butilitio, $Li(C_4H_9)$, que suele abreviarse como BuLi.

$$BuCl + 2\ Li \rightarrow BuLi + LiCl$$

$$BuLi + C_6H_6 \rightarrow Li(C_6H_5) + C_4H_{10}$$

Una característica de muchos compuestos organometálicos del grupo principal es la presencia de grupos alquilos puente. Cuando se emplean éteres como disolvente, el metil litio se presenta como $Li_4(CH_3)_4$, con un tetraedro de átomos de litio con grupos metilo puente (**7**). En los disolventes hidrocarbonados se forma $Li_6(CH_3)_6$ (**8**), cuya estructura se basa en un arreglo octaédrico de átomos de litio. Otros derivados alquil litiados adoptan estructuras similares excepto cuando los grupos alquilo se vuelven muy voluminosos, como en el caso del *t*-butilo, $-C(CH_3)_3$, donde los tetrámeros son las especies más grandes que pueden formarse.

Los compuestos organolitiados son muy importantes en la síntesis orgánica, siendo las reacciones más importantes aquellas en las que actúan como nucleófilos adicionándose a un grupo carbonilo:

Los compuestos organolitiados también se utilizan para convertir halogenuros del bloque *p* en organocompuestos, como veremos en capítulos posteriores. Por ejemplo, el tricloruro de boro reacciona con el butilitio en THF para dar el borano correspondiente:

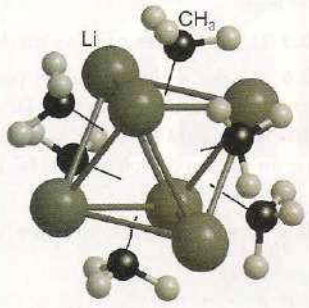
$$BCl_3 + 3\ BuLi \rightarrow Bu_3B + 3\ LiCl$$

La fuerza motriz de ésta y muchas otras reacciones de los compuestos organometálicos de los bloques *s* y *p* es la formación del compuesto halogenado del metal más electropositivo.

Los compuestos alquil litiados son importantes para la industria en el ámbito de la polimerización estereoespecífica de alquenos para formar hule sintético. El butil litio se emplea como iniciador en la polimerización en solución para producir una amplia gama de elastómeros y polímeros. Los compuestos organolitiados también se usan en la síntesis de una variedad de productos farmacéuticos, incluidas las vitaminas A y D, analgésicos, antihistamínicos, antidepresivos y anticoagulantes. Los alquil litiados pueden utilizarse en la síntesis de otros compuestos organometálicos; por ejemplo, pueden usarse para introducir grupos alquilo en compuestos organometálicos de los metales *d* (sección 21.8):

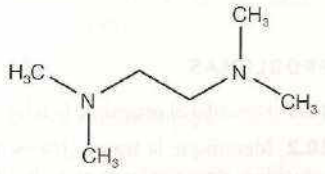
$$(C_5H_5)_2MoCl_2 + 2\ CH_3Li \rightarrow (C_5H_5)_2Mo(CH_3)_2 + 2\ LiCl$$

La reactividad y solubilidad de un compuesto alquil litiado se mejoran al añadir un ligante quelatante como la tetrametiletilendiamina, TEMDA (**9**), el cual destruye cualquier tetrámero para dar complejos como $[BuLi(TMEDA)]_2$.



$Li_6(CH_3)_6$, piramidal cuadrado

8



9 TMEDA

LECTURAS ADICIONALES

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*. Wiley (1994).

P. Enghag, *Encyclopedia of the elements*. Wiley (2004).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998). Panorama de la química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

V.K. Grigorovich, *The metallic bond and the structure of metals*. Nova Science Publishers (1989).

N.C. Norman, *Periodicity and the s- and p-block elements*. Oxford University Press (1997). Trata las tendencias y características esenciales de la química del bloque *s*.

A. Sapse y P.V. Schleyer (eds.), *Lithium chemistry: a theoretical and experimental overview*. Wiley (1995).

EJERCICIOS

10.1 ¿Por qué los elementos del grupo 1 son: (a) agentes reductores fuertes, y (b) agentes complejantes pobres?

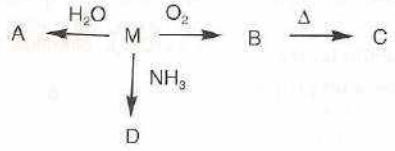
10.2 Use los datos incluidos en las tablas 10.1 y 10.2 con el fin de calcular las entalpías de formación para los fluoruros y cloruros del

grupo 1. Grafique los datos y comente acerca de las tendencias observadas.

10.3 Dé ecuaciones para la síntesis de: (a) C_2H_5Li y (b) C_2H_5Na.

10.4 ¿Cuáles de los siguientes pares tienen más probabilidades de formar el compuesto deseado? Describa la tendencia periódica y las bases físicas para su respuesta en cada caso. (a) Cs^+ o Mg^{2+} para formar un acetato complejo; y (b) Li^+ o K^+ para formar un complejo con el cripto 2.2.2.

10.5 Identifique los compuestos A, B, C y D.



PROBLEMAS

10.1 Describa el origen de la relación diagonal entre Li y Mg.

10.2 Identifique la frase o frases incorrectas en las siguientes descripciones y proporcione en todo caso una corrección y una explicación de la tendencia. (a) El sodio se disuelve en amoniaco y en aminas para producir el catión sodio y electrones solvatados o el ion soduro. (b) El sodio disuelto en amoniaco líquido no reaccionará con el NH_4^+ debido al fuerte enlace de hidrógeno con el disolvente.

10.3 Z. Jedlinski y M. Sokol describen la solubilidad de los metales alcalinos en sistemas supramoleculares no acuosos (*Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 587). Este equipo de investigación disolvió los metales en THF que contenía éteres corona o criptantes. Esboce la estructura del ligante 18-C-6, plantee las ecuaciones propuestas para el proceso de disolución, y delinee los dos métodos utilizados para preparar las soluciones de los metales alcalinos. ¿Qué factores afectan la estabilidad de las soluciones?

10.6 Describa el hecho de que LiF y CsI poseen una baja solubilidad en agua, mientras que LiI y CsF son muy solubles.

10.7 Explique por qué el LiH tiene mayor estabilidad térmica que el resto de los hidruros del grupo 1, mientras que el Li_2CO_3 se descompone a una temperatura más baja que los demás carbonatos del grupo 1.

10.8 Dibuje las estructuras de NaCl y CsCl y dé el número de coordinación del metal en cada caso. Explique por qué los compuestos adoptan diferentes estructuras.

10.9 Explique cómo afecta la naturaleza del grupo alquilo la estructura de compuestos alquil litiados.

10.10 Prediga los productos de las siguientes reacciones:

(a) $CH_3Br + Li \rightarrow$

(b) $MgCl_2 + LiC_2H_5 \rightarrow$

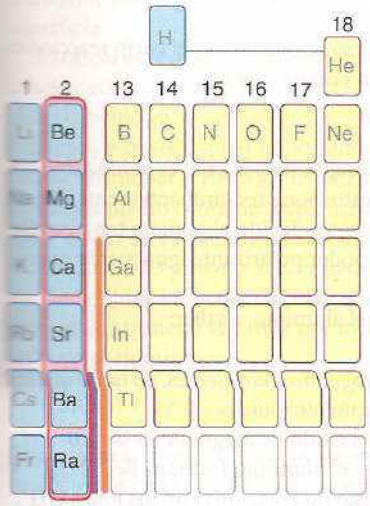
(c) $C_2H_5Li + C_6H_6 \rightarrow$

10.4 Los halogenuros de los metales alcalinos pueden extraerse de una solución acuosa por medio de receptores salinos ditópicos de fase sólida (véase J. M. Mahoney, A. M. Beatty y B. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7617). (a) ¿Cuál es el receptor ditópico? (b) ¿Cuál es el orden de selectividad para la extracción de los iones de los metales alcalinos en solución acuosa? (c) ¿Cuál es el orden de selectividad para la extracción a partir de la fase sólida? Y (d) explique el orden de selectividad observado.

10.5 Las geometrías moleculares de los derivados de los éteres corona desempeñan un papel importante en la captura y transporte de los iones de los metales alcalinos. K. Okano y sus colegas (véase K. Okano, H. Tsukube y K. Hori, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 10877) estudiaron las conformaciones estables de 12-corona-O3N y su complejo con Li^+ en soluciones acuosas y de acetonitrilo. (a) ¿Qué programas usaron los autores —fueron tres— en su estudio y qué calculó cada programa? (b) ¿Qué complejo de Li^+ se encontró que es el más estable en soluciones (i) acuosas y (ii) de acetonitrilo?

Los elementos del grupo 2

11



En este capítulo estudiaremos la presencia en la naturaleza y el aislamiento de los elementos del grupo 2, así como las propiedades químicas de sus compuestos simples, sus complejos y los compuestos organometálicos que constituyen; además, estableceremos a lo largo del capítulo comparaciones con los elementos del grupo 1. Veremos cómo la insolubilidad de algunos compuestos de calcio en particular conduce a la formación de muchos minerales inorgánicos que proporcionan no sólo las materias primas para crear la infraestructura de nuestro medio ambiente, sino también las piezas para construir los compuestos de los cuales se conforman muchas estructuras biológicas rígidas.

Los elementos

11.1 Presencia en la naturaleza y extracción

11.2 Usos

Compuestos simples

11.3 Hidruros

11.4 Halogenuros

11.5 Óxidos e hidróxidos

11.6 Carburos

11.7 Sales de oxoácidos

11.8 Solubilidad e hidratación

Compuestos de coordinación y organometálicos

11.9 Compuestos de coordinación

11.10 Compuestos organometálicos

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Los elementos calcio, estroncio, bario y radio se conocen como **metales alcalinotérreos**, aunque este término se aplica usualmente a todo el grupo. Todos estos elementos son de color blanco argentino (plateado), aunque algunos aspectos de las propiedades químicas del berilio se asemejan más a las de un metaloide. Los elementos son más duros, más densos y menos reactivos que los elementos del grupo 1, pero son aún más reactivos que muchos metales típicos. Los metales alcalinotérreos forman un reducido número de complejos y de compuestos organometálicos.

Los elementos

Punto clave: Los factores más importantes que influyen en las propiedades químicas de los elementos del grupo 2 son sus radios atómicos e iónicos.

El incremento en la dureza mecánica del grupo 2 en comparación con los elementos del grupo 1 indica un aumento en la fuerza del enlace metálico entre los grupos 1 y 2, la cual puede atribuirse al mayor número de electrones disponibles (sección 3.16). Los radios atómicos de los elementos del grupo 2 son más pequeños que los del grupo 1, y a esta reducción en el radio atómico entre los grupos pueden atribuirse las mayores densidades y energías de ionización (tabla 11.1). Las energías de ionización de los elementos decrecen en el grupo conforme se incrementa el radio (figura 11.1, sección 1.9). Los elementos se vuelven más reactivos y más electropositivos hacia abajo en el grupo formando cada vez más fácilmente los iones +2. Este decremento en la energía de ionización se refleja en la tendencia de los potenciales estándar para los pares M^{2+}/M. Como los potenciales estándar se vuelven más negativos hacia abajo en el grupo, los metales se

Tabla 11.1 Selección de algunas propiedades de los elementos del grupo 2

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Radio metálico/pm	112	160	197	215	217	220
Radio iónico, $r(M^{2+})$/pm	31	65	99	113	135	140
Energía de ionización, I/(kj mol^{-1})	900	736	590	548	502	510
$E^{\ominus}$ (M^{2+}/M)/V	−1.85	−2.38	−2.87	−2.89	−2.90	−2.92
Densidad, p/(g cm^{-3})	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51	5.00
Punto de fusión/° C	1280	650	850	768	714	700
$\Delta_{hid}H^{\ominus}$/(kj mol^{-1})	−2 500	−1 920	−1 650	−1 480	−1 360	–
$\Delta_{sub}H^{\ominus}$/(kj mol^{-1})	321	150	193	164	176	130

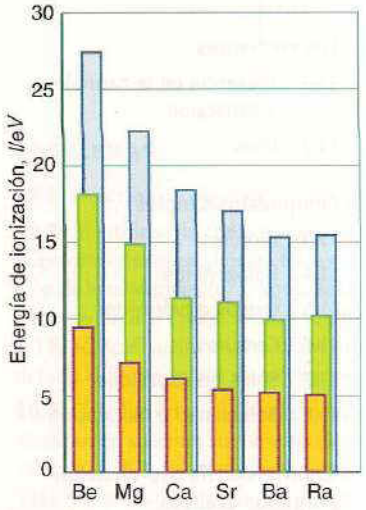


Figura 11.1 Variación de la primera, de la segunda y de la energía de ionización total en el grupo 2.

van oxidando con mayor facilidad. Así, mientras que el calcio, el estroncio y el bario reaccionan fácilmente con el agua fría, el magnesio reacciona sólo con el agua caliente:

$$M(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow M(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

Todos los elementos se presentan como M(II) en sus compuestos, lo cual es compatible con su configuración de electrones de valencia ns^2. Los compuestos son predominantemente iónicos con excepción de los del berilio, que son sobre todo covalentes debido al tamaño tan pequeño de los iones Be^{2+}, a una densidad de carga elevada y a un poder polarizante igualmente prominente (sección 1.9).

Existe una estrecha relación diagonal entre el berilio y el aluminio, a saber:

1 El berilio y el aluminio forman hidruros, óxidos y halogenuros covalentes, en tanto que los compuestos análogos de magnesio son predominantemente iónicos.
2 Los óxidos de berilio y de aluminio son anfóteros, y el óxido de magnesio es básico.
3 En presencia de un exceso de iones OH^-, el berilio y el aluminio forman $Be(OH)_4]^{2-}$ y $[Al(OH)_4]^-$, respectivamente, mientras que el magnesio no reacciona con los iones OH^-.
4 El berilio y el aluminio forman carburos que contienen al ion C^{4-} y producen metano al reaccionar con el agua; en contraste, los otros carburos del grupo 2 contienen al ion C_2^{2-} y liberan etino (acetileno) al reaccionar con el agua.

11.1 Presencia en la naturaleza y extracción

Puntos clave: El magnesio es el único elemento del grupo 2 extraído a escala industrial; éste, el calcio, el estroncio y el bario pueden extraerse a partir del cloruro fundido.

El berilio se presenta de manera natural constituyendo el mineral semiprecioso berilo, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, del cual toma su nombre. El berilo es la base de la piedra preciosa llamada esmeralda, en la que una pequeña porción de Al^{3+} es reemplazada por Cr^{3+}. Para extraer el berilio se calienta al berilo con hexafluorosilicato de sodio, Na_2SiF_6, para producir BeF_2, el cual se reduce a su vez al elemento por medio de magnesio.

El magnesio es el octavo elemento más abundante de la corteza terrestre. Se encuentra de manera natural en una serie de minerales como la dolomita, $CaCO_3{\cdot}MgCO_3$, y la magnesita, $MgCO_3$, y es el tercer elemento más abundante del agua de mar, de la cual se extrae comercialmente. Un litro de agua de mar contiene más de 1 g de iones magnesio. La extracción del agua de mar se basa en el hecho de que el hidróxido de magnesio es menos soluble que el hidróxido de calcio, dado que la solubilidad de las sales de los aniones con una carga de −1 aumenta al descender en el grupo (sección 11.8). Al agua de mar se le añade CaO (cal viva) o $Ca(OH)_2$ (cal apagada) para que precipite como $Mg(OH)_2$. El hidróxido se convierte en cloruro si se le trata con ácido hidroclórico:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

$$Mg^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \rightarrow Mg(OH)_2(s)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,HCl(ac) \rightarrow MgCl_2(ac) + 2\,H_2O(l)$$

El magnesio se extrae entonces por electrólisis del cloruro de magnesio fundido:

$$\text{Cátodo: } Mg^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Mg(s), \quad \text{ánodo: } 2\,Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

El magnesio se extrae también de la dolomita, la cual se calienta en el aire para obtener óxidos de magnesio y calcio. Esta mezcla se calienta luego con ferrosilicio (FeSi) formándose silicato de calcio, Ca_2SiO_4, hierro y magnesio metálicos. Para las altas temperaturas de operación utilizadas en el proceso, el magnesio es un líquido y puede ser removido por destilación.

Un problema importante en la producción de magnesio es su alta reactividad hacia el oxígeno y el agua. Comúnmente se usa nitrógeno para proveer de una atmósfera inerte dentro de la producción de muchos otros metales reactivos, pero no puede utilizarse con el magnesio debido a que entra en reacción con éste para formar el nitruro correspondiente, Mg_3N_2. Como alternativas al nitrógeno se puede emplear hexafluoruro de azufre o trióxido de azufre, pero éstos conllevan problemas ambientales: el SF_6 es un gas de invernadero y el SO_3 contribuye a la producción de lluvia ácida. Aunque el magnesio es muy reactivo con el oxígeno y el agua, puede manejarse con seguridad debido a la presencia de una película de óxido pasivante inerte en su superficie.

El calcio es el quinto elemento más abundante de la corteza terrestre y aparece muy frecuentemente como piedra caliza, $CaCO_3$. El nombre *calcio* proviene del latín *calx*, que significa cal. Este elemento es un componente importante de biominerales como los huesos, caparazones y dientes, y posee capital importancia para los procesos de señalización celular, como la activación hormonal o eléctrica de enzimas en organismos superiores (sección 26.4). El humano adulto promedio contiene aproximadamente 1 kg de calcio.

El calcio se extrae por electrólisis del cloruro fundido, el cual se obtiene a su vez como subproducto del proceso Solvay para producir carbonato de sodio. El estroncio recibe su nombre de la aldea escocesa de Strontian, donde se encontró por primera vez una mena que lo contenía. Este metal se extrae por medio de la electrólisis del $SrCl_2$ fundido o por reducción del SrO con el aluminio:

$$6\,SrO(s) + 2\,Al(s) \rightarrow 3\,Sr(s) + Sr_3Al_2O_6(s)$$

El metal reacciona de manera vigorosa con el agua y, en forma de polvo finamente dividido, se enciende en el aire. El bario se extrae por medio de la electrólisis del cloruro fundido o por reducción del BaO con aluminio. Reacciona de manera muy vigorosa con el agua y se enciende fácilmente en el aire.

Todos los isótopos de radio son radiactivos y sufren decaimiento α, β y γ con tiempos de vida media que varían entre los 42 minutos y los 1599 años. El radio fue descubierto en 1898 por Pierre y Marie Curie, tras su dificultosa extracción de la pecblenda, mineral complejo que contiene uranio y muchos otros elementos. En éste se halla presente aproximadamente 1 g de Ra en 10 toneladas de mineral. Los Curie tardaron tres años en aislar 0.1 g de $RaCl_2$.

11.2 Usos

Puntos clave: El magnesio es muy importante para la función biológica; sus mayores aplicaciones se encuentran en pirotecnia, aleaciones y medicinas comunes.

El berilio no reacciona en el aire debido al recubrimiento pasivante de una película inerte del óxido que se forma sobre su superficie, lo que comunica a este metal una elevada resistencia a la corrosión. Esta resistencia y el hecho de que el berilio es uno de los metales más ligeros condujo a su uso en aleaciones para hacer instrumentos de precisión, aeronaves y misiles. El berilio se utiliza también como moderador para las reacciones nucleares debido a que tiene un alto punto de fusión y su núcleo posee una sección transversal con alta captura de neutrones; sin embargo, el hecho de que las sales solubles de berilio sean altamente tóxicas ha restringido sus aplicaciones industriales.

El magnesio es de gran importancia biológica: no sólo es un componente de la clorofila, sino también se coordina con muchos otros ligantes biológicamente importantes, incluido el ATP (trifosfato de adenosina, sección 26.2); además, es esencial para la salud humana porque a él se debe la actividad de muchas enzimas. La dosis recomendada para un humano adulto es de aproximadamente 0.3 g por día, y el adulto promedio contiene cerca de 25 g de magnesio.

Muchas de las aplicaciones del magnesio están basadas en la formación de aleaciones ligeras, en especial con el aluminio, que se utilizan ampliamente en la construcción y en aplicaciones

Cuadro 11.1 Cemento y concreto

El cemento se prepara moliendo una mezcla de piedra caliza ($CaCO_3$) y una fuente de aluminosilicatos, como arcilla, pizarra (esquisto) o arena, y posteriormente calentando la mezcla a 1500° C en un horno rotatorio para cemento. La primera reacción importante que ocurre en el intervalo de bajas temperaturas del horno (900° C) es la calcinación (proceso de calentamiento a alta temperatura para oxidar o descomponer una sustancia y convertirla en polvo) de la piedra caliza, descomponiéndose ésta en óxido de calcio (cal) por eliminación de dióxido de carbono. A mayores temperaturas, el óxido de calcio reacciona con los aluminosilicatos y silicatos para formar $Ca_3Al_2O_6$, Ca_3SiO_5 y Ca_2SiO_4 fundidos. Las proporciones relativas de tales compuestos determinan las propiedades del cemento final. Al enfriarse los compuestos, se solidifican en una forma denominada *clinker*, el cual se muele para obtener un polvo fino y se le añade una pequeña cantidad de sulfato de calcio (yeso) para formar el cemento Portland.

El concreto se produce al mezclar el cemento con arena, grava o piedras trituradas y agua. Usualmente se añaden pequeñas cantidades de aditivos para conseguir propiedades particulares. Por ejemplo, el flujo y la dispersión se mejoran cuando se añaden materiales poliméricos tales como resinas fenólicas y la resistencia al saño por congelamiento será mayor si se agregan surfactantes. Cuando se añade agua al cemento, se producen complejas reacciones de hidratación que producen hidratos, como $Ca_3Si_2O_7{\cdot}H_2O$, $Ca_3Si_2O_7{\cdot}3H_2O$ y $Ca(OH)_2$:

$$2\ Ca_2SiO_4(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ca_3Si_2O_7{\cdot}H_2O(s) + Ca(OH)_2(ac)$$

$$2\ Ca_2SiO_4(s) + 4\ H_2O(l) \rightarrow Ca_3Si_2O_7{\cdot}3H_2O(s) + Ca(OH)_2(ac)$$

Estos hidratos forman un gel o lechada que cubre las superficies de la arena o agregados y rellena los huecos para así integrar el concreto sólido. Las propiedades del concreto están en función de las proporciones relativas de silicatos y aluminosilicatos de calcio presentes en el cemento a utilizar, de los aditivos y de la cantidad de agua, que determina el grado de hidratación.

Las materias primas para fabricar el cemento contienen usualmente trazas de sulfatos de potasio y de sodio, y durante el proceso de hidratación se forman hidróxidos de potasio y sodio Estos hidróxidos son los responsables del agrietamiento, el aumento de volumen y la distorsión de muchas estructuras de concreto con el tiempo. Los hidróxidos participan en una compleja serie de reacciones con el material agregado para formar un gel conocido como álcali-silicato, el cual es higroscópico y se expande al absorber agua, produciendo tensiones en el concreto que conducen al agrietamiento y a la deformación. La susceptibilidad del concreto a esta "reacción del álcali-silicato" se monitorea actualmente por medio del cálculo de los niveles totales de álcali en el concreto producido y se establecen estrategias para minimizar sus efectos. Por ejemplo, la adición a la mezcla de "ceniza volante", que es un producto de desecho de las plantas de energía que emplean carbón, puede reducir el problema.

donde el peso es una variable a tomar en consideración, como el caso de una aeronave. Una aleación de magnesio-aluminio se utilizó hace tiempo en buques de guerra, pero se descubrió que era altamente inflamable cuando eran atacados por misiles. Algunos de los usos del magnesio se basan en el hecho de que el metal arde en el aire con una llama blanca intensa, por lo cual se emplea en pirotecnia y en bengalas. Otras aplicaciones son la leche de magnesia, $Mg(OH)_2$, que es un remedio común para la indigestión, y la sal de Epsom, $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, utilizada para una diversidad de tratamientos de salud, incluidos aquellos para la constipación, como purgante, y en las soluciones de remojo para torceduras y golpes. El óxido de magnesio, MgO, se usa como recubrimiento refractario para hornos. Los compuestos organomagnésicos se utilizan ampliamente como reactivos de Grignard en síntesis orgánica (sección 11.10).

Los compuestos de calcio son mucho más útiles que el propio elemento. El óxido de calcio (como cal o cal viva) es un componente importante del mortero y del cemento (cuadro 11.1) y también se utiliza en la elaboración del acero y el papel. El carbonato de calcio se usa en el proceso de Solvay (sección 10.7) para producir carbonato de sodio (excepto en Estados Unidos, donde el carbonato de sodio se obtiene de un mineral llamado trona) y como materia prima para generar CaO. El fluoruro de calcio es insoluble y transparente sobre un amplio intervalo de longitudes de onda, y se emplea para hacer tanto celdas como ventanas de espectrómetros de ultravioleta e infrarrojo.

El estroncio se usa en pirotecnia (cuadro 11.2) y en vidrios para los cinescopios de televisiones a color. Los compuestos del bario son muy efectivos para absorber rayos X, debido al gran número de electrones que posee este metal: dichos compuestos se utilizan como "harina de bario" y "enemas de bario" para investigar el tracto intestinal. El bario es altamente tóxico, por lo que en estas aplicaciones se usa el sulfato, que es muy poco soluble. El carbonato de bario se emplea en la elaboración de vidrio, como fundente de ayuda para el flujo de envidriados y esmaltes y como raticida. El sulfuro se ha utilizado como depilador para eliminar el vello corporal no deseado.

Poco después de su descubrimiento, el radio se usó para tratar tumores malignos y la pintura luminosa del radio se utilizó en alguna ocasión ampliamente para colorear carátulas de relojes, pero se le reemplazó por compuestos menos peligrosos.

Cuadro 11.2 Pirotecnia y bengalas

La pirotecnia utiliza reacciones exotérmicas para producir calor, luz y sonido. Los oxidantes comunes son los nitratos y los percloratos, que se descomponen cuando se calientan para liberar oxígeno. Los combustibles que regularmente se utilizan son carbono, azufre, aluminio o magnesio pulverizados, y los materiales orgánicos poli(cloruro de vinilo) (PVC), almidón y gomas. El constituyente más común de los juegos pirotécnicos es la pólvora o pólvora negra, una mezcla de nitrato de potasio, azufre y carbono, la cual hace las veces de oxidante y de combustible. Los efectos especiales, como colores, resplandores, humo y ruidos se consiguen por medio de aditivos a la mezcla pirotécnica. Los elementos del grupo 2 se utilizan en pirotecnia para proporcionar color.

Los compuestos de bario se añaden para producir flamas verdes. La especie responsable del color es el $BaCl^+$, que se produce cuando los iones Ba^{2+} se combinan con iones Cl^-, los cuales se generan durante la descomposición del perclorato oxidante o durante la combustión del combustible de PVC:

$$KClO_4(s) \rightarrow KCl(s) + 2\ O_2(g)$$

$$KCl(s) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$$

$$Ba^{2+}(g) + Cl^-(g) \rightarrow BaCl^+(g)$$

Se ha utilizado clorato de bario, $Ba(ClO_3)_2$, en lugar del $KClO_4$ y de un compuesto de bario, pero es demasiado inestable ante el impacto y la fricción. De manera similar, el nitrato y el carbonato de estroncio se usan para producir una coloración roja al formarse $SrCl^+$. El clorato y el perclorato de estroncio son efectivos para producir el color rojo, pero otra vez son demasiado inestables al impacto y la fricción como para que se les pueda utilizar de manera rutinaria.

Las bengalas para emergencias también utilizan compuestos de estroncio. El nitrato de estroncio se mezcla con aserrín, ceras, azufre y $KClO_4$ y se empacan en un tubo impermeable. Al encenderse, las bengalas arden con flamas de rojo intenso hasta por 30 minutos.

Además de utilizarse como combustible, el magnesio en polvo se añade a los juegos pirotécnicos y a las bengalas para intensificar su luminosidad. Concomitantemente con la producción de una intensa luz blanca generada por el magnesio, la iluminación se incrementa debido a la incandescencia de partículas de MgO a alta temperatura que se producen en la reacción de oxidación.

Compuestos simples

Todos los elementos del grupo 2 forman no sólo compuestos simples con el hidrógeno, el oxígeno y los halógenos, sino también diversas oxosales. Las propiedades de los compuestos son predominantemente iónicas, con excepción de las del berilio, que son covalentes.

11.3 Hidruros

Punto clave: Todos los elementos forman hidruros salinos con excepción del berilio, que forma un compuesto polimérico covalente.

Al igual que los elementos del grupo 1, los del 2, con excepción del berilio, forman hidruros iónicos salinos que contienen al ion H^- (sección 9.5). Éstos pueden prepararse por reacción directa entre el metal y el hidrógeno. El hidruro de berilio es covalente y debe prepararse a partir del compuesto de alquilberilio (sección 11.10); posee una estructura en forma de cadena con átomos puente de hidrógeno. Existe una densidad electrónica que es insuficiente para la formación de enlaces efectivos 2*c*,2*e*, y así los enlaces que se forman son 3*c*,2*e*, tal como lo indican sus enlaces puenteados relativamente largos Be—H (**1**).

1 BeH_2

Los hidruros iónicos de los elementos más pesados reaccionan violentamente con el agua para producir hidrógeno gaseoso:

$$MgH_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(ac) + 2\ H_2(g)$$

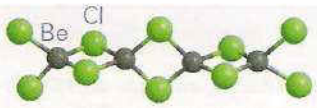
Esta reacción no es tan violenta como la de los elementos del grupo 1 y los hidruros del grupo 2 se utilizan como una fuente de hidrógeno conveniente en celdas de combustible (cuadro 9.1).

11.4 Halogenuros

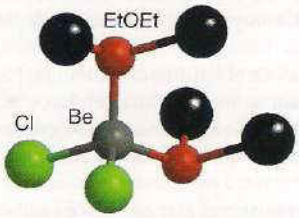
Puntos clave: Los halogenuros de berilio son covalentes; todos los fluoruros (excepto el BeF_2) son insolubles en agua, y los demás halogenuros son solubles.

Todos los halogenuros de berilio son covalentes. El fluoruro es un sólido vítreo que existe en diversas fases dependientes de la temperatura similares a las del SiO_2 (sección 13.8); es soluble en agua, donde forma el hidrato $[Be(OH_2)_4]^{2+}$. Se prepara a partir de la descomposición térmica del $(NH_4)_2BeF_4$. Por su parte, el cloruro de berilio, $BeCl_2$, puede prepararse a partir del óxido:

$$BeO(s) + C(s) + Cl_2(g) \rightarrow BeCl_2(s) + CO(g)$$



2 $BeCl_2$



3 $BeCl_2(OEt_2)_2$

4 $(BeCl_2)_2$

5 $BeCl_2$

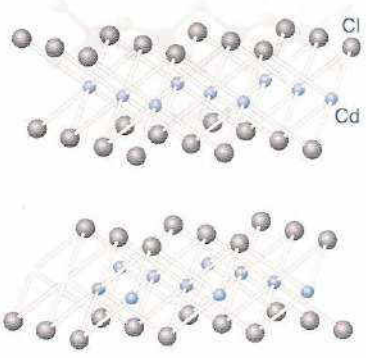


Figura 11.2 Estructura tipo cloruro de cadmio adoptada por el $MgCl_2$.

Tanto el cloruro como el $BeBr_2$ y el BeI_2 pueden también prepararse a partir de la reacción directa entre los elementos a temperaturas elevadas.

La estructura del $BeCl_2$ sólido es una cadena polimérica (**2**). La estructura local es casi un tetrahedro regular alrededor del átomo Be, y el enlace puede considerarse basado en una hibridación sp^3 para el Be. Dicha estructura se parece a la del BeH_2 (sección 11.3), pero el cloruro tiene la suficiente densidad electrónica para que se establezca un enlace covalente *2c,2e*. El cloruro de berilio es un ácido de Lewis y forma fácilmente aductos con donadores de pares de electrones como el éter dietílico (**3**). En la fase vapor, el compuesto tiende a formar un dímero basado en la hidridación sp^2 (**4**), y cuando la temperatura es superior a los 900° C se forman monómeros lineales, lo que indica una hibridación *sp* (**5**).

Los halogenuros anhidros de magnesio se preparan por combinación directa de los elementos, ya que la preparación a partir de soluciones acuosas conduce a hidratos que se hidrolizan parcialmente al calentarse. Los halogenuros anhidros de los elementos más pesados del grupo 2 pueden prepararse por deshidratación de los hidratos. Todos los fluoruros (excepto el BeF_2) son escasamente solubles, aunque su solubilidad se incrementa ligeramente al descender en el grupo. Al incrementarse el radio del catión de Be a Ba, el número de coordinación del catión se incrementa desde 4 hasta 8, con CaF_2, SrF_2 y BaF_2 adoptando la estructura tipo de la fluorita (sección 3.9). Los restantes halogenuros del grupo 2 forman estructuras en capas, debido a la mayor polarizabilidad de los iones halogenuro. El cloruro de magnesio adopta la estructura por capas del cloruro de cadmio, en la que las capas se disponen de tal modo que los iones cloruro poseen un empaquetamiento cúbico compacto (figura 11.2). El MgI_2 y el CaI_2 adoptan la cercanamente relacionada estructura de yoduro de cadmio, en la que las capas de los iones yoduro exhiben un empaquetamiento hexagonal compacto.

El fluoruro más importante de los elementos del grupo 2 es el CaF_2. Su forma mineral, la fluorita o espato flúor, es la única fuente de flúor a gran escala. El fluoruro de hidrógeno anhidro se prepara mediante la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre el espato flúor:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow CaSO_4(s) + 2\,HF(l)$$

Todos los cloruros del grupo 2 son delicuescentes y forman hidratos. Poseen puntos de fusión menores que los fluoruros. El cloruro de magnesio es el cloruro más importante para la industria: se extrae del agua de mar y se utiliza en la producción del magnesio metálico. El cloruro de calcio también es de gran importancia y se produce industrialmente a escala masiva; su delicuescencia origina su vasta utilización en los laboratorios como agente secante; se le usa también para descongelar caminos, donde es más efectivo que el NaCl por dos razones: en primer lugar, la disolución es muy exotérmica

$$CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \qquad \Delta_{sol}H^\ominus = -82\ kj\ mol^{-1}$$

El calor generado ayuda a derretir el hielo; en segundo, la mezcla de congelamiento mínimo del $CaCl_2$ en el agua tiene un punto de congelación de −55° C, comparado con kis −18° C para la mezcla de NaCl con agua. La disolución exotérmica también conduce a otra aplicación en los empaques de calentamiento instantáneo y en contenedores de bebida con autocalentamiento. Las soluciones concentradas de $CaCl_2$ tienen una consistencia muy viscosa y se extienden sobre carreteras en construcción para minimizar la producción de polvo.

Ejemplo 11.1 Predicción de la naturaleza de los halogenuros

Utilice los datos de la tabla 1.8 y la figura 2.2 para predecir si el CaF_2 es predominantemente iónico o covalente.

Respuesta Los valores de electronegatividad de Pauling del Ca y el F son 1.00 y 3.98, respectivamente; por tanto, la electronegatividad promedio es de 2.49 y su diferencia es de 2.98. Estos valores en el triángulo de Ketelaar de la figura 2.2 indican que el CaF_2 es iónico.

Autoevaluación 11.1 Prediga si (a) $BeCl_2$ y (b) $BaCl_2$ son predominantemente iónicos o covalentes.

11.5 Óxidos e hidróxidos

Los elementos del grupo 2 reaccionan con el oxígeno para formar los óxidos. Todos los elementos (excepto el berilio) también forman peróxidos inestables. Asimismo, los óxidos reaccionan con el agua para formar los hidróxidos básicos.

(a) Óxidos y compuestos relacionados

Puntos clave: Todos los elementos forman óxidos normales con el oxígeno excepto el bario, que forma el peróxido; todos los peróxidos se descomponen en sus óxidos, y sus estabilidades se incrementan al descender en el grupo.

El óxido de berilio se obtiene al encender el metal en oxígeno; se trata de un sólido blanco e insoluble, con estructura tipo wurtzita (sección 3.9). Su alto punto de fusión (2 570° C) lleva a su uso como material refractario.

Los óxidos de los otros elementos del grupo 2 pueden obtenerse por combinación directa de los elementos (excepto el bario, que forma el peróxido), pero se suelen obtener por medio de la descomposición de los carbonatos:

$$MCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MO(s) + CO_2(g)$$

Los óxidos de los elementos desde el Mg hasta el Ba adoptan la estructura tipo sal gema (sección 3.9) y sus puntos de fusión decrecen al descender en el grupo dado que las entalpías de redes decrecen al incrementarse el radio catiónico. El óxido de magnesio es un sólido con punto de fusión alto (como lo es el BeO) y se utiliza como recubrimiento refractario en hornos industriales. Tanto el BeO como el MgO tienen una conductividad térmica muy alta asociada a una baja conductividad eléctrica. Esta combinación de propiedades lleva a su empleo en elementos de calefacción en aparatos domésticos.

El óxido de calcio (como cal o cal viva) se utiliza en grandes cantidades en la industria del acero para eliminar fósforo, silicio y azufre. Al calentarse, el CaO es termoluminiscente y emite una luz blanca brillante (de aquí el término de *luz de calcio*); además, se usa como ablandador del agua eliminando la dureza por medio de su reacción con carbonatos solubles e hidrogenocarbonatos para formar el $CaCO_3$ insoluble. Asimismo, reacciona con el agua para formar $Ca(OH)_2$, que se conoce en ocasiones como *cal apagada* y que se utiliza en jardinería para neutralizar los suelos ácidos.

Ejemplo 11.2 Explicación de las tendencias en la química del bloque s

Emplee modelos de enlace simple para explicar por qué el bario forma un peróxido, pero el berilio no.

Respuesta Los aniones grandes son estabilizados generalmente por cationes grandes (sección 3.15). Por tanto, el peróxido de bario debería ser más estable que el peróxido de berilio. De hecho, el compuesto peróxido se forma espontáneamente al exponer bario al aire.

Autoevaluación 11.2 Haga uso de consideraciones de entalpía de red para explicar por qué el MgO_2 es menos estable que el BaO_2.

Los peróxidos de magnesio, calcio, estroncio y bario existen y se preparan mediante diversos procedimientos; únicamente el SrO_2 y el BaO_2 pueden prepararse por reacción directa de los elementos, aunque sólo a altas temperaturas y presiones. Todos los peróxidos son fuertes agentes oxidantes y se descomponen al óxido correspondiente:

$$MO_2(s) \rightarrow MO(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

La estabilidad de los peróxidos respecto a la descomposición térmica se incrementa al descender en el grupo en la medida en la que aumenta el radio del catión. Esta tendencia se explica al considerar tanto las entalpías de redes tanto del peróxido como del óxido y su dependencia sobre los radios relativos de los cationes y aniones. Como el radio del O^{2-} es menor que el del O_2^{2-}, la entalpía de red del óxido es mayor que la del peróxido correspondiente. La diferencia entre las dos entalpías de redes decrece al descender en el grupo, pues disminuyen ambos valores con el incremento del radio catiónico, lo que se traduce en un decremento de la tendencia a la descomposición. Por tal razón, el peróxido de magnesio, MgO_2, es el peróxido menos estable y se utiliza como fuente para generar oxígeno *in situ* en una serie de aplicaciones, incluida la biorremediación para limpiar vías acuáticas contaminadas.

Los elementos del grupo 2 forman también una serie de óxidos complejos como la perovskita, $CaTiO_3$, y la espinela, $MgAl_2O_4$ (sección 3.9).

Ejemplo 11.3 Explicación de las estabilidades térmicas de los peróxidos

Utilice la ecuación de Kapustinskii (ecuación 3.3), los radios iónicos dados en la tabla 11.1, y los radios de los iones óxido y peróxido (140 y 180 pm, respectivamente) para calcular la diferencia entre las entalpías de red del peróxido y del óxido de (a) magnesio y (b) bario. Comente acerca de los valores obtenidos.

Respuesta La ecuación de Kapustinskii proporciona los siguientes valores:

	MgO	MgO_2	BaO	BaO_2
$\Delta_L H$/(kj mol^{-1})	3927	3395	3078	2736

La diferencia entre el óxido y el peróxido para el magnesio y el bario es de 532 y 342 kj mol^{-1}, respectivamente. Este cálculo confirma que la diferencia entre las entalpías de redes del óxido y del peróxido decrecen al descender en el grupo.

Autoevaluación 11.1 Calcule las entalpías de redes para el CaO y el CaO_2 y compruebe que la tendencia anterior se confirma.

(b) Hidróxidos

Punto clave: La basicidad y la solubilidad de los hidróxidos se incrementan al descender en el grupo.

Todos los hidróxidos se forman por medio de la reacción entre los óxidos y el agua. Los hidróxidos se vuelven más básicos al descender en el grupo e incrementarse el carácter metálico del elemento. El hidróxido de berilio, $Be(OH)_2$, es anfotérico. La solubilidad en agua se incrementa desde el $Mg(OH)_2$ hasta el $Ba(OH)_2$. El hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, es muy poco soluble y forma una solución débilmente básica debido a que una solución saturada de este compuesto contiene una baja concentración de iones OH^-. Una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio se utiliza como antiácido ("leche de magnesia"). El hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, es más soluble que el $Mg(OH)_2$, de manera que una solución saturada contiene una mayor concentración de iones hidróxido y la solución se describe como moderadamente básica. Una solución saturada de $Ca(OH)_2$ se denomina *agua de cal* y se utiliza para probar la presencia de CO_2. Si se pasan burbujas de CO_2 a través de agua de cal, se formará una precipitación blanca de $CaCO_3$ que desaparecerá al reaccionar posteriormente con más CO_2 para generar el ion hidrogenocarbonato:

$$Ca(OH)_2 + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac)$$

El hidróxido de bario, $Ba(OH)_2$, es soluble y sus soluciones acuosas se describen como fuertemente básicas.

Ejemplo 11.4 Cálculo del pH de soluciones acuosas de los hidróxidos

Sabiendo que la solubilidad del $Mg(OH)_2$ es de 1.54×10^{-4} mol dm^{-3}, calcule el pH de una solución acuosa saturada.

Respuesta Como la solubilidad del $Mg(OH)_2$ es de 1.54×10^{-4} mol dm^{-3}, la concentración de iones OH^- en la solución saturada es de 3.08×10^{-4} mol dm^{-3}. De la sección 4.1b se sabe que $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$, por lo cual $[H^+]$ debe ser 3.2×10^{-11} mol dm^{-3}. Esta concentración corresponde a un pH = 10.5.

Autoevaluación 11.4 Calcule el pH de una solución acuosa saturada de $Ca(OH)_2$, sabiendo que su solubilidad es de 2.11×10^{-3} mol dm^{-3}.

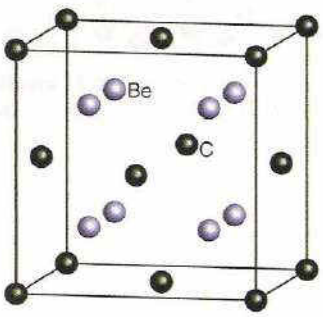


Figura 11.3 Estructura tipo antifluorita adoptada por el Be_2C.

11.6 Carburos

Punto clave: Todos los carburos del grupo 2 reaccionan con agua para producir un hidrocarburo gaseoso.

Todos los elementos del grupo 2 forman carburos. El carburo de berilio, Be_2C, contiene el ion carburo, C^{4-}. Se trata de un sólido iónico cristalino con estructura de antifluorita (figura 11.3).

Los carburos de Mg, Ca, Sr y Ba tienen la fórmula MC_2 y contienen el anión dicarburo (acetiluro), C_2^{2-}. Se preparan por medio del calentamiento del óxido o el carbonato con carbono en un horno a 2 000° C:

$$MO(s) + 3\,C(s) \rightarrow MC_2(s) + CO_2(g)$$

$$2\,MCO_3(s) + 5\,C(s) \rightarrow 2\,MC_2(s) + 3\,CO_2(g)$$

Todos los carburos reaccionan con el agua para producir un hidrocarburo: el carburo de berilio produce metano, mientras que los demás elementos producen acetileno (etino):

$$Be_2C(s) + 4\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Be(OH)_2(ac) + CH_4(g)$$

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

El metano y el acetileno son inflamables y este último arde con una luz brillante originada por las partículas incandescentes de carbono que se forman en la llama. Cuando se descubrió esta reacción a finales del siglo XIX, el carburo de calcio encontró un amplio uso en faros vehiculares, lo cual permitió conducir con seguridad en la noche por primera vez. También se utilizó en las lámparas de los mineros y todavía lo usan algunos excavadores y espeleólogos, debido a la confiabilidad de estas lámparas y a su luz intensa. El acetileno es también una importante materia prima para muchas síntesis orgánicas y su producción a partir del CaC_2 fue el punto de partida histórico de la compañía Union Carbide. La producción industrial del carburo de calcio, no obstante, ha declinado al recurrir ahora la industria a los petroquímicos como materias primas para la síntesis orgánica. El método del CaC_2 se utiliza aún hoy para producir acetileno para la soldadura oxiacetilénica.

11.7 Sales de oxoácidos

Los compuestos oxo más importantes de los elementos del grupo 2 son los carbonatos, los hidrogenocarbonatos y los sulfatos.

(a) Carbonatos e hidrogenocarbonatos

Puntos clave: Todos los carbonatos son poco solubles en agua, con excepción del $BeCO_3$; los carbonatos se descomponen en sus óxidos al calentarse con mayor facilidad para los elementos de la parte alta del grupo. Los hidrogenocarbonatos son más solubles que los carbonatos; a los hidrogenocarbonatos de magnesio y de calcio se atribuye la dureza temporal del agua.

El carbonato de berilio se presenta como un hidrato soluble susceptible de sufrir hidrólisis, debido a la alta densidad de carga del ión Be^{2+}:

$$[Be(H_2O)_4]^{2+}(ac) + H_2O(l) \rightarrow [Be(H_2O)_3(OH)]^+(ac) + H_3O^+(ac)$$

Esta ecuación se encuentra muy simplificada; de hecho suceden varias reacciones y aparecen especies con puentes hidroxo. Los carbonatos de los otros elementos del grupo 2 son poco solubles y se descomponen en su óxido al calentarse:

$$MCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MO(s) + CO_2(g)$$

La temperatura a la que sucede esta descomposición se incrementa de 350° C para el carbonato de magnesio hasta 1 360° C para el carbonato de bario (figura 11.4). Los carbonatos del grupo 2 son menos estables térmicamente que los del grupo 1. Estas tendencias pueden explicarse en función de las entalpías de red, lo cual se discutió en detalle en la sección 3.15.

El carbonato de calcio es el compuesto oxo más importante de los elementos del grupo 2 y se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza como piedra caliza, tiza, mármol, dolomita (con magnesio), y en el coral, perlas y conchas marinas (cuadro 11.3). Asimismo, tiene un amplio uso en la construcción y se utiliza también como antiácido, como abrasivo en la pasta dental, en la goma de mascar y como suplemento para mantener la densidad de los huesos. La piedra caliza en polvo se conoce como *cal agrícola* y se usa para neutralizar el suelo ácido:

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

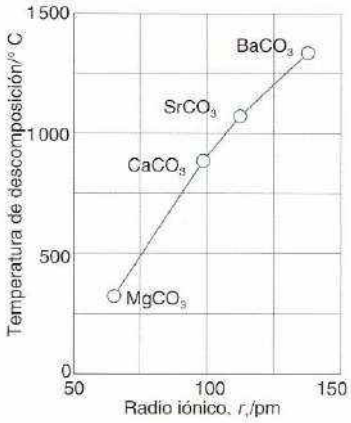


Figura 11.4 Variación de la temperatura de descomposición de los carbonatos del grupo 2 con el radio iónico.

Cuadro 11.3 El polimorfismo del carbonato de calcio

El carbonato de calcio se encuentra en grandes depósitos de rocas sedimentarias formadas a partir de los restos fosilizados de criaturas marinas. La forma más común y estable es la calcita hexagonal, que se ha identificado en más de 300 formas cristalinas diferentes. La calcita abarca alrededor del 4% en masa de la corteza terrestre y se forma en muchos ambientes geológicos distintos; además, puede integrar rocas de masa considerable y constituye una parte significativa de cada uno de los tres tipos principales en la clasificación de las rocas: ígneas, sedimentarias y metamórficas. La calcita es un componente principal de la roca ígnea denominada carbonatita y conforma la mayor parte de muchos filones hidrotermales. La piedra caliza es la forma sedimentaria de la calcita y se convierte en mármol a partir del calor y la presión de eventos metamórficos, lo cual incrementa la densidad de la roca y destruye cualquier textura. El mármol blanco puro es resultado del metamorfismo de la piedra caliza muy pura. Las venas y remolinos característicos de muchas variedades de mármol coloreado se deben generalmente a diversas impurezas minerales, como arcilla, limo, arena y óxidos de hierro.

El *espato de Islandia* es una forma de calcita transparente incolora encontrada originalmente en Islandia. Exhibe birrefringencia o doble refracción, que es el desdoblamiento de un rayo de luz en dos cuando pasa a través de ciertos tipos de materiales, dependiendo de la polarización de la luz. Este comportamiento se explica al asignar dos diferentes índices de refracción del material para polarizaciones diferentes. Al salir los dos rayos del cristal son desviados en dos diferentes ángulos de refracción.

La *aragonita* es una estructura polimórfica de la calcita menos abundante; es ortorrómbica con tres formas cristalinas, menos estable que la calcita y se convierte en ésta a 400° C; si se le da el tiempo suficiente, puede convertirse en calcita en el medio ambiente. Muchos animales bivalvos, como las ostras, almejas, mejillones y corales, secretan aragonita y sus conchas y perlas se componen fundamentalmente de ella. La generación de perlas y los colores iridiscentes de las conchas marinas como el abulón se deben a las varias capas de aragonita (cuadro 24.1). Otras fuentes naturales de aragonita son las aguas termales y las cavidades en rocas volcánicas. Adicionalmente, puede elaborarse aragonita sintética, la cual se utiliza como relleno en la industria del papel, donde su fina textura, blancura y propiedades absorbentes permiten elevar la calidad al producto. Para preparar la aragonita, se calienta en un horno piedra caliza en polvo hasta formar cal, CaO. A esta cal se le adiciona agua para preparar una lechada —la *leche de cal*—, y a esta última finalmente se le burbujea dióxido de carbono hasta que se forma la aragonita.

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

La distribución de tamaños de partícula final y el tipo de cristal están determinados por condiciones tales como la temperatura y la rapidez del flujo de dióxido de carbono.

El *travertino*, que se forma de manera natural, es una forma blanca muy dura de carbonato de calcio que es depositada por el agua de manantiales minerales termales o de corrientes acuáticas que contienen CaO.

El carbonato de calcio es poco soluble en agua, pero su solubilidad se incrementa si hay CO_2 presente en solución, como en el agua de lluvia. Es así como se han erosionado cavernas en los lugares en donde se halla presente roca caliza, formándose el más soluble hidrogenocarbonato:

$$CaCO_3(s) + H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ HCO_3^-(ac)$$

Esta reacción es reversible, y con el transcurso del tiempo se forman estalactitas y estalagmitas de carbonato de calcio.

Debido a la baja carga del anión, los hidrogenocarbonatos del grupo 2 son más solubles en agua que los carbonatos correspondientes. La dureza temporal del agua se debe a la presencia de hidrogenocarbonatos de magnesio y calcio. Estos iones se precipitan como carbonato al hacer hervir el agua, cuando el equilibrio de la siguiente reacción se mueve hacia la derecha

$$Ca(HCO_3)_2(ac) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

La dureza temporal puede eliminarse también si se añade $Ca(OH)_2$, que también precipita al carbonato:

$$Ca(HCO_3)_2(ac) + Ca(OH)_2(ac) \rightleftharpoons 2\ CaCO_3(s) + 2\ H_2O(l)$$

(b) Sulfatos

Puntos clave: El sulfato más importante es el de calcio, que aparece naturalmente como yeso y alabastro; los sulfatos de calcio y magnesio son los responsables de la dureza permanente del agua.

La dureza permanente del agua (llamada así porque no se remueve por ebullición) es debida a los sulfatos de magnesio y calcio. En este caso, el agua se ablanda al hacerla pasar a través de una resina de intercambio iónico, que reemplaza los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} por iones Na^+.

El sulfato de calcio es el sulfato más importante del grupo 2 y se presenta en la naturaleza como yeso, que es el compuesto dihidratado, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. El alabastro es otra forma de este

compuesto; es liso y denso, y se asemeja al mármol. Cuando el dihidrato se calienta por encima de los 150° C pierde agua para generar el hemihidrato, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, que se conoce también como *yeso mate* o *de París*, dado que se extrajo por primera vez en el distrito de Montmartre de dicha ciudad. Al mezclarse con agua, el yeso de París se expande para formar nuevamente el dihidrato, generando con ello una estructura consistente y firme que se usa para escayolar los apósitos en la atención de extremidades fracturadas. El yeso se extrae de las minas y se usa como material de construcción. Una aplicación es en páneles a prueba de fuego. En caso de incendio, el dihidrato se deshidrata para formar el hemihidrato, desprendiendo vapor de agua:

$$2\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O(s) \rightarrow 2\ CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2} H_2O(s) + 3\ H_2O(g)$$

La reacción es endotérmica ($\Delta_r H^\circ = +117\ kJ\ mol^{-1}$), por lo que absorbe calor del fuego. Adicionalmente, el agua producida absorbe calor y se evapora transformándose en agua gaseosa, la cual se constituye como una barrera inerte que reduce el flujo de oxígeno al fuego.

11.8 Solubilidad e hidratación

Puntos clave: Las entalpías de hidratación pronunciadamente negativas de las sales de los aniones con carga de 1– aseguran su solubilidad. Para las sales de los aniones con carga de 2–, las entalpías de red tienen mayor influencia, debido a lo cual son insolubles.

Los compuestos de los elementos del grupo 2 son generalmente mucho menos solubles en agua que los del grupo 1, incluso a pesar de que las entalpías de hidratación sean más negativas:

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\Delta_{hid}H^\circ/(kJ\ mol^{-1})$	−406	−322	−1 920	−1 650

Con excepción de los fluoruros, las sales de los aniones con carga 1– suelen ser solubles en agua y las de los aniones con carga de 2– (como los óxidos) son escasamente solubles. Para los compuestos con aniones de carga 2–, como los carbonatos y los sulfatos, el factor que domina es la elevada entalpía de red —que surge presisamente de la mayor carga en el anión—, superando la influencia de la entalpía de hidratación (que promueve la disolución). Esta insolubilidad es la responsable de los enormes depósitos minerales que contienen magnesio (y calcio), como la piedra caliza, el yeso y la dolomita, que se utilizan ampliamente en la construcción. Todos los fluoruros son insolubles en agua, debido a que el pequeño tamaño del anión fluoruro conduce a una entalpía de red alta. La excepción es el BeF_2, que posee una entalpía de hidratación muy alta debido a la gran densidad de carga del pequeño catión. Aquí el factor más importante para el BeF_2 es la entalpía de hidratación, en vez de la entalpía de red:

$$BeF_2(s) \rightarrow [Be(OH_2)_4]^{2+}(ac) + 2\ F^-(ac) \qquad \Delta_r H^\circ = -2\,500\ kJ\ mol^{-1}$$

El catión Be^{2+} hidratado, $[Be(OH_2)_4]^{2+}$, actúa como un ácido en agua.

$$[Be(OH_2)_4]^{2+}(ac) + H_2O(l) \rightarrow [Be(OH_2)_3(OH)]^+(ac) + H_3O^+(ac)$$

Esta reacción se debe al gran poder polarizante de los pequeños cationes doblemente cargados. Las soluciones de las sales hidratadas de los elementos más pesados son neutras.

Ejemplo 11.5 Evaluación de los factores que afectan la solubilidad

Utilice los datos de la tabla 11.1 y la ecuación de Kapustinskii (ecuación 3.3) para calcular la entalpía de red del $MgCl_2$ y del $MgCO_3$. Los radios iónicos del Cl^- y del CO_3^{2-} son de 181 y 164 pm, respectivamente. Comente el posible efecto en la solubilidad.

Respuesta Las entalpías de red para el $MgCO_3$ y el $MgCl_2$ son 3 590 y 2 537 kJ mol^{-1}, respectivamente. Como el valor para el $MgCO_3$ es mayor, es más probable que se compense la entalpía de hidratación y que se reduzca la solubilidad.

Autoevaluación 11.5 Calcule la entalpía de red del MgF_2 y comente cómo afectará la solubilidad en comparación con el $MgCl_2$.

Compuestos de coordinación y organometálicos

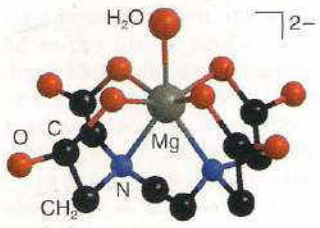
Únicamente el berilio forma complejos no lábiles con ligantes simples.[1] Todos los elementos del grupo 2 forman complejos no lábiles con ligantes quelatantes polidentados. Los compuestos organometálicos más importantes del grupo son los reactivos de Grignard, basados en el magnesio.

11.9 Compuestos de coordinación

Puntos clave: Sólo el berilio forma compuestos de coordinación con ligantes simples; los complejos más estables se forman con ligantes quelatantes polidentados, como el edta.

Los compuestos de berilio muestran propiedades que son compatibles con un mayor carácter covalente que los de sus congéneres, y algunos de sus complejos con ligantes ordinarios son estables. Los complejos suelen ser tetraédricos, aunque el número de coordinación del átomo de Be puede decrecer a 3 o 2 si los ligantes son voluminosos. Los complejos menos lábiles se forman con halogenuros o ligantes quelatantes donadores de oxígeno, como el oxalato, alcóxidos y los dicetonatos. Por ejemplo, el acetato básico de berilio (oxoetanoato de berilio, $Be_4O(O_2CCH_3)_6$) consta de un átomo O central rodeado por un tetraedro de cuatro átomos de Be, que a su vez se puentean por medio de iones etanoato. Este compuesto puede prepararse haciendo reaccionar al ácido etanoico (acético) con carbonato de berilio:

$$4\,BeCO_3(s) + 6\,CH_3COOH(l) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) + Be_4O(O_2CCH_3)_6(s)$$



6 $[Mg(edta)(OH_2)]^{2-}$

El acetato básico de berilio es un compuesto molecular incoloro, sublimable y soluble en cloroformo, a partir del cual se puede recristalizar.

Los cationes del grupo 2 forman complejos con ligantes cripto y corona. Los menos lábiles de estos complejos se forman con los cationes mayores Sr^{2+} y Ba^{2+} y todos los complejos son más estables que los de los cationes del grupo 1 más pequeños.

Los complejos más estables se forman con ligantes polidentados cargados, como el analíticamente importante ion etilendiaminotetraacetato (edta). Las constantes de formación de los complejos con edta de los metales alcalinotérreos se encuentran en el orden $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. En estado sólido, la estructura del complejo de edta con Mg^{2+} es heptacoordinada (**6**), con un H_2O ubicada en un sitio de coordinación. El complejo de calcio puede ser hepta u octacoordinado, lo cual depende del contraión, con una o dos moléculas de H_2O participando como ligantes.

Muchos complejos de Ca^{2+} y de Mg^{2+} se encuentran en la naturaleza. Los complejos macrocíclicos más importantes son las clorofilas, que son complejos porfirínicos de Mg que intervienen en la fotosíntesis (sección 26.2). El magnesio está involucrado con la transferencia de fosfato y el metabolismo de carbohidratos. El calcio es un componente de los biominerales y es también coordinado por proteínas, entre las que destacan las involucradas en el señalamiento celular y en la acción muscular (sección 26.3).

11.10 Compuestos organometálicos

Puntos clave: Los compuestos de alquilberilio se polimerizan en la fase sólida; los reactivos de Grignard son unos de los más importantes compuestos organometálicos del grupo principal.

Los compuestos organometálicos del berilio son pirofóricos en el aire e inestables en el agua; pueden prepararse por *transmetalación* a partir de dimetilmercurio en un disolvente hidrocarbonado:

$$Hg(CH_3)_2(sol) + Be(s) \rightarrow Be(CH_3)_2(sol) + Hg(s)$$

Otra ruta de síntesis es mediante el intercambio de halógenos o reacciones de metátesis en las que un halogenuro de berilio reacciona con un compuesto alquil litiado. Los productos son el halogenuro de litio y un compuesto de alquilberilio. De esta forma, los grupos halógeno y

[1] *Lábil* es un término cinético. Se esperaría que un complejo lábil pudiera reaccionar rápidamente, pero no así un complejo no lábil, por lo que a este último se le puede describir como *inerte*. Véase el capítulo 20.

orgánicos se transfieren entre los dos átomos metálicos. La fuerza que impulsa ésta y otras reacciones similares es la formación del halogenuro del metal más electropositivo.

$$2\ BuLi(sol) + BeCl_2(sol) \rightarrow (Bu)_2Be(sol) + 2\ LiCl(s)$$

Los reactivos de Grignard en éter pueden utilizarse también en la síntesis de compuestos de organoberilio:

$$2\ RMgCl(sol) + BeCl_2(sol) \rightarrow R_2Be(sol) + 2\ MgCl_2(s)$$

El dimetilberilio, $Be(CH_3)_2$, es predominantemente un monómero en fase vapor y en disolventes hidrocarbonados, en los que adopta una estructura lineal, como se esperaría a partir del modelo VSEPR. En el sólido forma cadenas poliméricas en las que los grupos metilo se involucran en la formación de enlaces *3c,2e* participando como puentes (sección 9.11) (**7**). Los grupos alquilo más voluminosos conducen a un menor grado de polimerización; así, el dietilberilio (**8**) es un dímero y el di-*t*-butilberilio (**9**) es un monómero.

Un compuesto organoberílico interesante es el beriloceno, $(C_5H_5)_2Be$, el cual, a pesar de que la fórmula sugiere una estructura similar a la del ferroceno (secciones 21.15 y 21.19), posee un arreglo muy diferente, con el átomo Be posicionado directamente arriba del centro de un anillo de ciclopentadienilo y debajo de uno de los átomos de C del otro (**10**). Sin embargo, el análisis de RMN a baja temperatura (−135° C) indica que los dos anillos son equivalentes, lo cual sugiere que incluso a esta baja temperatura el átomo de Be oscila con rapidez entre las dos posibles posiciones equivalentes relativas a ambos anillos ciclopentadienílicos.

Los halogenuros de alquil y arilmagnesio son ampliamente conocidos como los **reactivos de Grignard,** y se utilizan profusamente en química orgánica sintética comportándose como una fuente de R^-. Se preparan a partir de magnesio metálico y un halogenuro orgánico. Como la superficie del magnesio metálico está recubierta de una película pasivante del óxido, el magnesio tiene que ser activado para que la reacción pueda llevarse a cabo. Usualmente se añade un poco de yodo a los reactivos, formándose yoduro de magnesio. Este compuesto es soluble en el disolvente utilizado y permite que la superficie activa del magnesio pueda exponerse a la reacción. Dicha reacción se lleva a cabo en éter o tetrahidrofurano:

$$Mg(s) + RBr(sol) \rightarrow RMgBr(sol)$$

La estructura de los reactivos de Grignard está lejos de ser simple. El átomo metálico únicamente tiene un número de coordinación de 2 en solución si el grupo alquilo es voluminoso; de no ser éste el caso, el átomo de Mg se solvata con moléculas del disolvente alcanzando un arreglo tetraédrico (**11**). Adicionalmente, los complejos equilibrios de la solución, conocidos como **equilibrios de Schlenk**, conducen a la presencia de diversas especies cuya naturaleza exacta depende de la temperatura, concentración y disolvente. Por ejemplo, se han detectado R_2Mg, RMgX y MgX_2:

$$2\ RMgX(sol) \rightleftharpoons R_2Mg(sol) + MgX_2(sol)$$

Los reactivos de Grignard son utilizados ampliamente en la síntesis de compuestos organometálicos de otros metales, al igual que en la formación de los compuestos de alquilberilio ya mencionados. También se usan mucho en síntesis orgánica: una de las reacciones en las que intervienen es la de **organomagnesiación**, que involucra la adición de un reactivo de Grignard a un enlace insaturado:

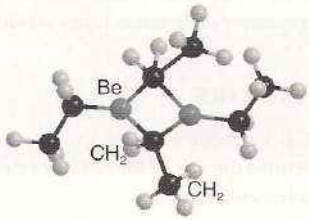
$$R^1MgX(sol) + R^2R^3C{=}CR^4R^5(sol) \rightarrow R^1R^2R^3CCR^4R^5MgX(sol)$$

Los reactivos de Grignard sufren reacciones secundarias, como el **acoplamiento de Wurtz** para formar un enlace carbono-carbono:

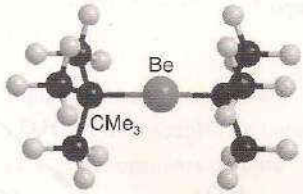
$$R^1MgX(sol) + R^2X(sol) \rightarrow R^1R^2(sol) + MgX_2(sol)$$

Los compuestos organometálicos de calcio, estroncio y bario son generalmente iónicos y muy inestables. Todos ellos forman análogos de los reactivos de Grignard por interacción directa entre el metal finamente dividido y un halogenuro orgánico.

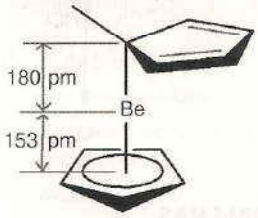
7 $BeMe_2$



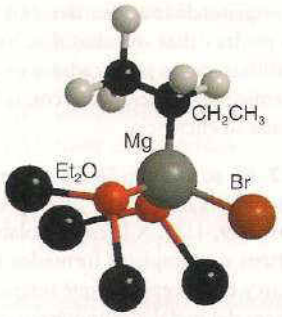
8 $(BeEt_2)_2$



9 $Be(^tBu)_2$



10 $Be(Cp)_2$



11 $MgBrEt(OEt_2)_2$

LECTURAS ADICIONALES

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*, Wiley (1994).

P. Enghag, *Encyclopedia of the elements*, Wiley (2004).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*, Oxford University Press (1998). Una visión de la química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

N.C. Norman, *Periodicity and the s- and p-block elements*. Oxford University Press (1997). Incluye las tendencias y características esenciales de la química del bloque *s*.

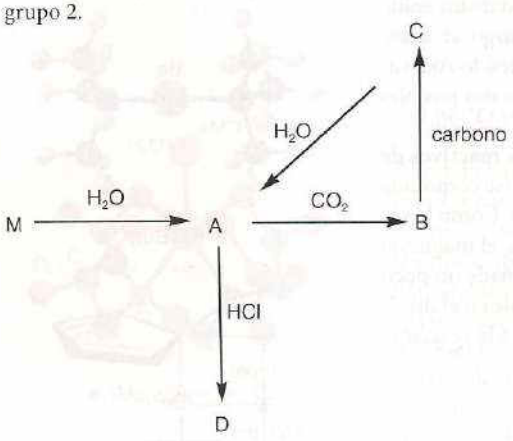
J.A.H. Oates, *Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses*, Wiley (1998).

EJERCICIOS

11.1 Explique por qué los compuestos del berilio son covalentes, mientras que los de los restantes elementos del grupo 2 son predominantemente iónicos.

11.2 ¿Por qué las propiedades del berilio son más similares al aluminio que al magnesio?

11.3 Identifique los compuestos A, B, C y D del elemento M del grupo 2.



11.4 Proporcione una ecuación balanceada para la extracción del magnesio a partir de la dolomita.

11.5 Proporcione una ecuación balanceada para la extracción del bario por reducción de su óxido con aluminio.

11.6 ¿Por qué el hidróxido de magnesio es un antiácido mucho más efectivo que el hidróxido de calcio o de bario?

11.7 Explique por qué los hidróxidos del grupo 1 son mucho más corrosivos que los hidróxidos del grupo 2.

11.8 ¿Por qué las sales de los elementos del grupo 2 crean escamas en el agua dura?

11.9 Utilice los datos de la tabla 1.1 y el triángulo de Ketelaar de la figura 2.2 para predecir la naturaleza del enlace en $BeCl_2$, MgI_2 y BaF_2.

11.10 Explique la diferencia que se esperaría entre las estructuras de los dos compuestos de Grignard C_2H_5MgBr y 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2MgBr$.

11.11 Prediga los productos de las siguientes reacciones:

(a) $MgCl_2 + LiC_2H_5 \rightarrow$

(b) $Mg + (C_2H_5)_2Hg \rightarrow$

(c) $Mg + C_2H_5HgCl \rightarrow$

PROBLEMAS

11.1 Las construcciones de mármol y piedra caliza son erosionadas al contacto con lluvia ácida. Defina el término *lluvia ácida* y explique los orígenes de la acidez, describa los procesos por los que el mármol y la piedra caliza son atacados, haga una lista de los compuestos que se utilizan como purificadores en plantas de energía para minimizar las emisiones relacionadas con la lluvia ácida, y describa en qué está basada su eficiencia.

11.2 En su artículo "Noncovalent interaction of chemical bonding between alkaline earth cations and benzene?" (*Chem. Phys. Lett.*, 2001, **349**, 113), X.J. Tan y colaboradores llevaron a cabo cálculos teóricos de complejos formados entre los iones berilio, magnesio y calcio y el benceno. ¿A qué interacciones orbitales se atribuyeron los enlaces del metal alcalinotérreo con el benceno? ¿Cómo se vio afectada la distancia de enlace C—C en el benceno por causa de esta interacción? Ubique los enlaces M—C en orden ascendente de entalpía de enlace. ¿Cómo es la fortaleza de estos enlaces comparada con la de los elementos del grupo 1 y el benceno? Represente la geometría de los complejos metal-benceno.

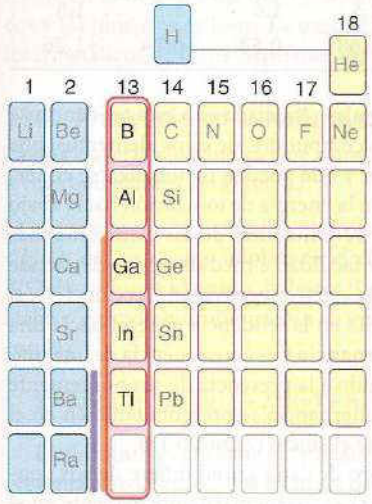
11.3 P.C. Junk y J.W. Steed (*J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1999, 407) prepararon complejos de éter corona a partir de los nitratos de Mg, Ca, Sr y Ba. Resuma el procedimiento general utilizado para su síntesis; represente las estructuras de los dos éteres corona empleados; comente acerca de las estructuras de los complejos y cómo cambian éstas con los diferentes cationes.

11.4 Algunos de los materiales superconductores más exitosos contienen bario. Escriba una revisión acerca de la superconductividad de los compuestos que contienen bario.

11.5 Se llevó a cabo un experimento para determinar la dureza permanente y temporal del agua doméstica. En primer lugar se añadieron unas gotas de solución amortiguadora con pH = 10 a una muestra de agua de 100 cm^3. Esta muestra fue titulada con edta 0.001 M (ac) utilizando como indicador Eriocromo negro T, habiéndose alcanzando el punto de equivalencia con 33.8 cm^3 del titulante. Bajo estas circunstancias, tanto el ion Mg^{2+} como el Ca^{2+} reaccionan con el edta. Una segunda muestra de 100 cm^3 se valoró nuevamente contra la solución de edta tras haberse adicionado 5.0 cm^3 de NaOH(ac) 0.1 M y unas cuantas gotas de indicador de murexida. Bajo tales condiciones, únicamente los iones Ca^{2+} reaccionan con el edta y se alcanzó el punto de equivalencia ahora con 27.5 cm^3 del titulante. Determine la dureza permanente y temporal de la muestra de agua en términos de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+}.

Los elementos del grupo 13

12



Este capítulo y los cinco siguientes describen las propiedades químicas generales de los elementos del bloque *p*. El bloque *p* es una región muy rica de la tabla periódica; sus miembros muestran una variación mucho mayor en las propiedades que los pertenecientes a los bloques *s* y *d*. Hay algunas tendencias claras en las propiedades químicas de los elementos del grupo 13 que se repiten en los otros grupos del bloque *p*. En este capítulo veremos la manera en la que se encuentran en la naturaleza y el aislamiento de cada elemento del grupo 13, y consideraremos las propiedades químicas de los elementos y sus compuestos simples, los compuestos de coordinación y los compuestos organometálicos. Además, examinaremos la amplia gama de clusters que forma el boro.

Los elementos del grupo 13: boro, aluminio, galio, indio y talio, tienen propiedades físicas y químicas interesantes y diversas. El primer miembro del grupo, el boro, es en esencia no metálico, mientras que las propiedades de los miembros más pesados del grupo son claramente metálicas. El aluminio es el elemento más importante desde el punto de vista comercial y se produce en una escala masiva para una gran diversidad de aplicaciones. El boro forma un gran número de clusters que involucran además hidrógeno, metales y carbono.

Los elementos

12.1 Presencia en la naturaleza y recuperación

12.2 Usos

Compuestos simples de boro

12.3 Hidruros simples de boro

12.4 Trihalogenuros de boro

12.5 Compuestos de boro-oxígeno

12.6 Compuestos de boro con nitrógeno

Clusters de boro

12.7 Boruros metálicos

12.8 Boranos y borohidruros superiores

12.9 Metaloboranos

12.10 Carboranos

Compuestos del aluminio al talio

12.11 Hidruros de aluminio y galio

12.12 Halogenuros

12.13 Compuestos oxo

12.14 Sales de oxoácidos

12.15 Sulfuros

12.16 Compuestos con elementos del grupo 15

Compuestos organometálicos

12.17 Organoboranos

12.18 Compuestos de organoaluminio

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Los elementos

Puntos clave: El boro es el único no metal en el grupo; muchos de los compuestos de los elementos son deficientes en electrones y actúan como ácidos de Lewis.

Los elementos del grupo 13 muestran una amplia variación en abundancia en las rocas de la corteza terrestre, en los océanos y la atmósfera. El aluminio es abundante, pero la baja abundancia cósmica y terrestre del boro, como la del litio y el berilio, refleja de qué manera los elementos ligeros son dejados de lado por la nucleosíntesis (sección 1.1). La baja abundancia de los miembros más pesados del grupo está en concordancia con la reducción progresiva de la estabilidad nuclear de los elementos que siguen al hierro.

Todos los elementos de los bloques *s* y *d* son metálicos, pero los del bloque *p* comprenden de los no metales a los metales, pasando por los metaloides. Esta variedad da como resultado una diversidad de propiedades químicas y algunas tendencias distintivas, muchas de las cuales pueden racionalizarse considerando los radios atómicos y las configuraciones electrónicas. Hay un aumento en el carácter metálico del boro al talio: el boro es un no metal y el aluminio es esencialmente metálico, aunque a menudo se le clasifica como metaloide debido a su carácter

Tabla 12.1 Selección de algunas propiedades de los elementos del grupo 13

	B	Al	Ga	In	Tl
Radio covalente/pm	80	125	125	150	155
Radio metálico/pm		143	141	166	171
Radio iónico, $r(M^{3+})$/pm	20	50	62	81	95
Punto de fusión/°C	2300	660	30	157	304
Punto de ebullición/°C	3930	2470	2400	2000	1460
Primera energía de ionización, I_1/(kJ mol^{-1})	799	577	577	556	590
Segunda energía de ionización, I_2/(kJ mol^{-1})	2427	1817	1979	1821	1971
Tercera energía de ionización, I_3/(kJ mol^{-1})	3660	2745	2963	2704	2878
Afinidad electrónica, E_a/(kJ mol^{-1})	26.7	42.5	28.9	28.9	
Electronegatividad de Pauling	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
$E^\ominus$ (M^{3+},M)/V	−0.89	−1.68	−0.53	−0.34	+1.26

anfotérico, en tanto que el galio, el indio y el talio son metales. Asociada con esta tendencia se encuentra una variación del carácter de los enlaces de los compuestos de estos elementos, que van desde los predominantemente covalentes a los iónicos, y que pueden racionalizarse en términos del incremento en el radio atómico y la reducción en la energía de ionización hacia abajo en el grupo relacionada (tabla 12.1). Como las energías de ionización de los elementos más pesados son bajas, los metales forman cationes con mayor facilidad a medida que se desciende en el grupo. En contraste con la tendencia esperada para la electronegatividad (sección 1.9), el galio es más electronegativo que el aluminio. Esta anomalía en la tendencia general hacia una electronegatividad más baja se conoce como **efecto de alternancia** y es consecuencia de una mayor carga nuclear efectiva que sufren los elementos 4*p* debido a la presencia de sus pobremente apantallantes electrones 3*d*. Como veremos, el efecto de alternancia se presenta también en el grupo 14, en donde el germanio es más electronegativo que el silicio (capítulo 13).

Como ya vimos en los grupos 1 y 2, el primer miembro de cada grupo difiere de sus congéneres debido a su pequeño radio atómico. Esta diferencia es particularmente evidente en el grupo 13, donde las propiedades químicas del boro son muy distintas de las del resto del grupo. El boro tiene una pronunciada relación con el silicio en el grupo 14:

1 El boro y el silicio forman óxidos ácidos, B_2O_3 y SiO_2; el aluminio forma un óxido anfotérico.

2 El boro y el silicio forman muchas estructuras de óxidos poliméricos.

3 El boro y el silicio forman hidruros inflamables y gaseosos, en tanto que el hidruro de aluminio es un sólido.

La configuración de los electrones de valencia de los elementos del grupo 13 es ns^2np^1 y, como lo sugiere, todos los elementos adoptan el estado de oxidación +3 en sus compuestos; sin embargo, los elementos más pesados del grupo también forman compuestos con el metal en el estado de oxidación +1, estado que aumenta en estabilidad hacia abajo en el grupo. De hecho, el estado de oxidación más común del talio es Tl(I). Esta tendencia es muy evidente con los halogenuros. La estabilidad relativa de un estado de oxidación en el cual el número de oxidación es 2 unidades menos que el número de oxidación del grupo es un ejemplo del **efecto del par inerte** y constituye un tema recurrente dentro del bloque *p*. No hay una explicación sencilla para este efecto: a menudo está adscrito a la enorme energía que se necesita para eliminar los electrones ns^2 después de haber sido removido el electrón np^1; no obstante, la suma de las primeras tres energías de ionización del talio (5438 kJ mol^{-1}) apenas difiere de la del galio (5521 kJ mol^{-1}) y de la del indio (5083 kJ mol^{-1}). Otra contribución al efecto pueden ser las bajas entalpías de enlace M—X para los elementos más pesados del bloque *p* (tabla 12.2).

El rasgo más trascendente de los elementos del grupo 13 es la deficiencia electrónica y la acidez de Lewis resultantes de sus compuestos neutros. La deficiencia de electrones surge de la configuración electrónica ns^2np^1, que contribuye hasta con un máximo de seis electrones en la capa de valencia cuando se han formado tres enlaces covalentes. Esta deficiencia de electrones tiene una influencia vital en la estructura y las reacciones de los compuestos de los elementos.

Tabla 12.2 Entalpías medias de enlace (kJ mol^{-1})

	H	F	Cl	Br	I
B	334	757	536	423	220
Al	284	664	511	444	370
Ga	274	577	481	444	339
In	243	506	439	414	331
Tl	188	445	372	334	272

El boro se presenta en varias formas alotrópicas duras y refractarias. Las tres fases sólidas para las cuales las estructuras cristalinas están disponibles contienen la unidad icosaédrica (de 20 caras) B_{12} como bloque de construcción (figura 12.1). Esta unidad icosaédrica es tema recurrente en la química del boro y la veremos de nuevo en las estructuras de los boruros metálicos y los hidruros de boro. La unidad icosaédrica también se encuentra en algunos compuestos intermetálicos de otros elementos del grupo 13, como Al_3CuLi_3, $RbGa_7$ y K_3Ga_{13}.

12.1 Presencia en la naturaleza y recuperación

Puntos clave: El aluminio es muy abundante. mientras que el talio y el indio son los elementos menos abundantes del grupo 13.

El boro se presenta naturalmente como bórax, $Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}8H_2O$, y kernita, $Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}2H_2O$, de los cuales se obtiene el elemento impuro. El bórax se convierte en ácido bórico, $B(OH)_3$, y luego al óxido de boro, B_2O_3. El óxido se reduce con magnesio, se lava con álcali y luego con ácido hidrofluórico; a su vez, el boro puro se produce por reducción de vapor de BBr_3 con H_2:

$$2\,BBr_3(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,B(g) + 6\,HBr(g)$$

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la región de la corteza terrestre y representa alrededor del 8% en masa de las rocas. Está presente en numerosas arcillas y aluminosilicatos minerales; sin embargo, el mineral más importante desde el punto de vista comercial es la bauxita, una mezcla compleja de hidróxido de aluminio hidratado y óxido de aluminio, de la cual es extraído mediante el proceso de Hall-Héroult en una escala inmensa. El proceso es muy costoso, pero este costo es compensado por la escala de producción y la disponibilidad de la materia prima. El óxido, la alúmina, forma de manera natural al rubí, zafiro, corindón y esmeril.

El óxido de galio está presente como una impureza en la bauxita y normalmente se recupera como un subproducto de la fabricación del aluminio. El proceso da como resultado la concentración de galio en los residuos de los cuales se extrae por electrólisis. El indio se produce como subproducto de la extracción de plomo y zinc y es aislado también por electrólisis. Por último, los compuestos de talio se encuentran en el polvo de chimenea, el cual se disuelve en ácido sulfúrico; luego se agrega ácido hidroclórico para precipitar al cloruro de talio(I) y el metal es extraído por electrólisis.

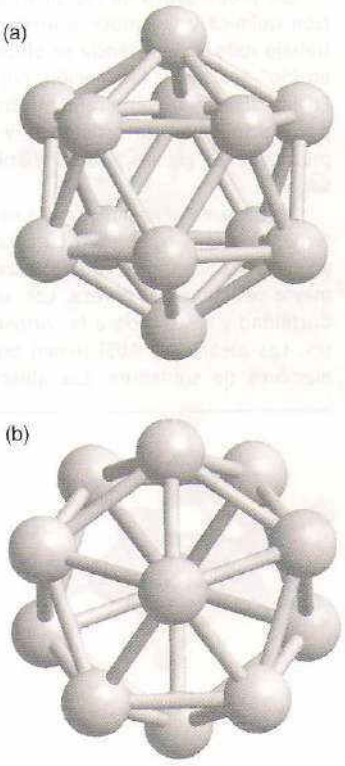


Figura 12.1 Perspectiva del icosaedro B_{12} en el boro α-romboédrico (a) a lo largo y (b) perpendicular al eje de orden 3 del cristal. Los icosaedros individuales están unidos por enlaces 3*c*,2*e*.

12.2 Usos

Puntos clave: El compuesto más útil del boro es el bórax y el elemento más importante desde el punto de vista comercial es el aluminio.

El uso principal del boro es en la preparación de vidrios borosilicados. El bórax tiene muchos usos domésticos, por ejemplo: como ablandador del agua, limpiador y pesticida blando. El ácido bórico, $B(OH)_3$, se utiliza como antiséptico blando. Los usos tecnológicos del aluminio metálico aprovechan su ligereza, su resistencia a la corrosión y la facilidad para reciclarlo. Se emplea en latería, papel metálico, utensilios, en la construcción y en aleaciones para aeronaves (recuadro 12.1). Como el punto de fusión del galio se sitúa justo por arriba de la temperatura ambiente, se usa en termómetros de alta temperatura (pirómetros). El galio y el indio forman una aleación con punto de fusión bajo que se utiliza como dispositivo de seguridad en sistemas de aspersión. El galio y el indio se depositan en superficies de vidrio para formar espejos resistentes a la corrosión y una mezcla de In_2O_3 y SnO_2 se emplea como una cubierta transparente y conductora

Cuadro 12.1 Aleaciones de aluminio

Las propiedades químicas y físicas del aluminio lo convierten en el metal no ferroso más utilizado. Es ligero, tiene alta conductividad eléctrica y térmica, gran reflectancia y se maquina con facilidad. Estas propiedades son mejoradas por la capa de óxido protectora de la superficie, que lo hace resistente a la corrosión. Sin embargo, el aluminio es blando y carece de resistencia, aunque la aleación del metal con pequeñas cantidades (por lo general menos del 2%) de otros elementos da una relación peso a resistencia mucho más deseable.

Las propiedades de las aleaciones dependen de la composición química y del proceso involucrado. En las aleaciones para trabajo rudo, la resistencia se obtiene por la cantidad de "trabajo en frío" aplicado a la aleación, por ejemplo, mediante laminado. En las aleaciones térmicamente tratables o en las endurecibles por precipitación, la resistencia y las propiedades se alcanzan precisamente gracias a un tratamiento térmico de complejidad variable.

Se usan comercialmente aleaciones binarias, ternarias, cuaternarias y más complejas. La aleación Al/Mn es la más antigua y utilizada. Siempre contiene trazas de Si y Fe, que le otorgan mayor resistencia y dureza. Las aleaciones Al/Mg tienen buena ductilidad y resistencia a la corrosión, pero son menos resistentes. Las aleaciones Al/Si tienen buena fluidez y se emplean en alambres de soldadura. Las aleaciones Al/Li tienen muy bajas densidades y alta elasticidad; adicionando Cu a esta aleación aumenta la densidad, pero también incrementa la resistencia mecánica y a la corrosión.

El mayor uso de las aleaciones de aluminio en el mundo es en la construcción, donde se les emplea para hacer paredes, techos, canales, marcos de ventanas, y puertas. Su resistencia, peso y resistencia a las condiciones climáticas las hacen muy apropiadas para estas aplicaciones. En Estados Unidos y Europa, la industria de empaques ha rebasado a la de la construcción como el mayor consumidor de aleaciones aluminio, ya que éstas son impermeables al gas, flexibles y reciclables. Se emplean en la fabricación de latas para bebidas, tapas de fácil apertura, latas de aerosol, papeles laminados plásticos para envolturas y para la fabricación del "papel aluminio". Una creciente aplicación es en el transporte, en el que el peso y el consumo de combustible son problemas serios. En aeronáutica se usa una aleación de Al/Cu/Mg y en satélites y vehículos espaciales una aleación de Al/Cu. El uso de aleaciones aluminio en autos aumenta cada vez más, y estas aleaciones se utilizan para fabricar paneles, monobloques de motores, ruedas, defensas de automóviles, radiadores y adornos. En el hogar, las aleaciones aluminio se usan para fabricar utensilios de cocina, refrigeradores, unidades de aire acondicionado, juguetes, herramientas y tubos flexibles de pasta de dientes y de cosméticos.

para pantallas electrónicas y como cubierta reflectora del calor para bombillas luminosas. Los compuestos de talio alguna vez se utilizaron para tratar la tiña y como raticida y hormiguicida; sin embargo, estas aplicaciones se descontinuaron debido a su muy elevada toxicidad, que surge del transporte de iones Tl^+ a través de membranas celulares junto con los iones K^+ (sección 26.3). El talio es absorbido de manera más eficiente por las células tumorales y se usa en medicina nuclear como agente de imagenología.

Compuestos simples de boro

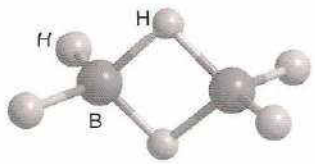
Como es típico de un elemento que encabeza su grupo, las propiedades químicas del boro y sus compuestos son muy diferentes de las de sus congéneres y se les tratará por separado.

12.3 Hidruros simples de boro

El boro forma una elaborada gama de hidruros neutros y aniónicos con estructuras en forma de jaula. Estas especies son deficientes en electrones y actúan como ácidos de Lewis.

(a) Boranos

Puntos clave: El diborano puede sintetizarse por medio de metátesis entre un halogenuro de boro y una fuente de hidruros; muchos de los boranos superiores pueden prepararse mediante pirólisis parcial del diborano; todos los hidruros de boro son inflamables, a veces explosivos y muchos de ellos susceptibles a la hidrólisis.



1 Diborano, B_2H_6

Los **boranos**, compuestos binarios de hidrógeno y boro, fueron aislados por primera vez en forma pura por el químico alemán Alfred Stock en 1912. Todos los hidruros de boro arden con una flama verde característica y varios de ellos se encienden explosivamente al contacto con el aire. Ya hemos visto que el miembro más simple de la serie, el diborano, B_2H_6 (**1**), es deficiente en electrones y que su estructura puede describirse en términos de enlaces 2*c*,2*e* y 3*c*,2*e* (sección 2.11): los enlaces puente 3*c*,2*e* constituyen un tema recurrente en la química de boranos. El diborano, B_2H_6, puede prepararse en el laboratorio por medio de metátesis entre un halogenuro de boro con $LiAlH_4$ o $LiBH_4$ en éter:

$$3\,LiBH_4(\text{ét}) + 4\,BF_3(\text{ét}) \rightarrow 2\,B_2H_6(g) + 3\,LiBF_4(\text{ét})$$

Que esta reacción es una metátesis (un intercambio estructural) puede verse al escribirla en la forma simplificada

$$\tfrac{3}{4}BH_4^-(\text{ét}) + BF_3(\text{ét}) \rightarrow BH_3(g) + \tfrac{3}{4}BF_4^-(\text{ét})$$

Tanto el $LiBH_4$ como el $LiAlH_4$, al igual que el LiH, son buenos reactivos para la transferencia de H^-, pero por lo general se prefiere a los dos primeros sobre LiH y NaH debido a que son solubles en éteres. La síntesis se lleva a cabo con la estricta exclusión de aire (por lo general en una línea de vacío, ya que el diborano se inflama al contacto con el aire). El diborano se descompone con mucha lentitud a temperatura ambiente, formando hidruros superiores de boro, un sólido amarillo no volátil e insoluble que consiste de $B_{10}H_{14}$ y la especie polimérica, BH_n.

Stock preparó seis hidruros de boro diferentes y recabó gran evidencia aunque no concluyente para un séptimo hidruro de boro, B_6H_{12}. Los compuestos se ubican en dos clases. Una de ellas tiene la fórmula B_nH_{n+4} y la otra, más rica en hidrógeno y menos estable, posee la fórmula B_nH_{n+6}. Los ejemplos incluyen pentaborano(11) (**2**), B_5H_{11}, tetraborano(10) (**3**), B_4H_{10}, y pentaborano(9) (**4**), B_5H_9. Nótese la nomenclatura, en la cual el número de átomos de B se especifica mediante un prefijo y el de hidrógenos colocándose entre paréntesis. De esta manera, el nombre sistemático para el diborano es diborano(6); sin embargo, como no hay diborano(8), casi siempre se utiliza el término más sencillo de diborano.

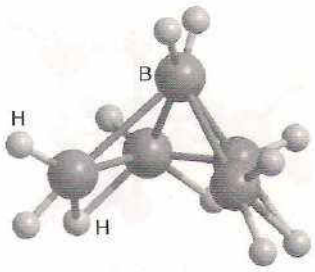
Todos los boranos carecen de color y son diamagnéticos. Van de los gases (B_2H_6 y B_4H_8) al sólido sublimable $B_{10}H_{14}$, pasando por los líquidos volátiles (hidruros B_5H_9 y B_6H_{10}). Todos los hidruros de boro son inflamables y algunos de los más ligeros, incluido el diborano, reaccionan de manera espontánea con el aire, a menudo con una violenta explosión y una llama verde (la emisión, a partir de un estado excitado, del intermediario de reacción BO). El producto final de la reacción es el óxido hidratado:

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,B(OH)_3(s)$$

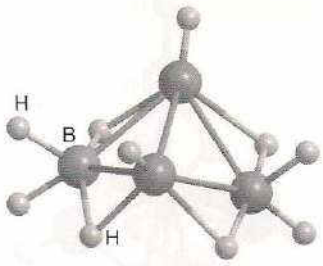
Los boranos más ligeros se hidrolizan fácilmente con el agua:

$$B_2H_6(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,B(OH)_3(ac) + 6\,H_2(g)$$

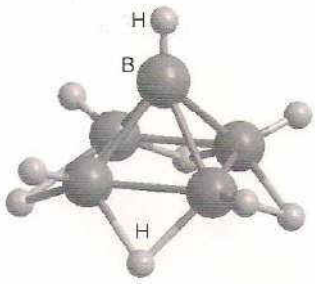
Como se describe más adelante, el B_2H_6 es un ácido de Lewis y el mecanismo de esta reacción de hidrólisis implica la coordinación de H_2O que actúa como una base de Lewis. El hidrógeno molecular se forma entonces como resultado de la combinación del átomo de H parcialmente cargado de manera positiva unido al O con el átomo de H parcialmente negativo unido al B.



2 B_5H_{11}



3 B_4H_{10}

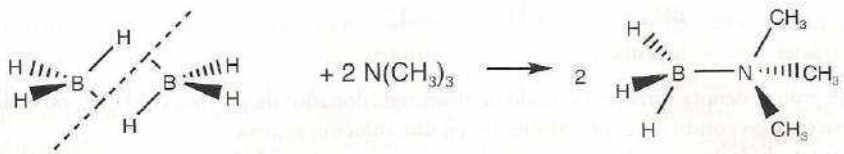


4 B_5H_9

(b) Acidez de Lewis

Puntos clave: Las bases de Lewis blandas y voluminosas dividen de manera simétrica al diborano, en tanto que las bases de Lewis más compactas y duras rompen el puente de hidrógeno asimétricamente; aunque el diborano reacciona con muchas bases de Lewis duras, se le identifica mejor como un ácido de Lewis blando.

Como se evidencia con el mecanismo de hidrólisis, el diborano y muchos otros hidruros de boro ligeros actúan como ácidos de Lewis y se dividen por reacción con bases de Lewis. Se han observado dos patrones de disociación: la ruptura simétrica y la ruptura asimétrica. En la **ruptura simétrica**, el B_2H_6 se rompe de modo simétrico en dos fragmentos de BH_3, cada uno de los cuales forma un complejo con una base de Lewis:

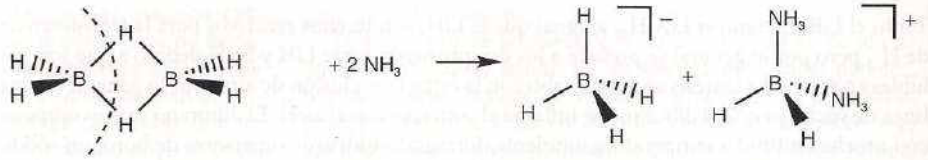


Existen muchos complejos de este tipo, y resultan interesantes en parte porque son isoelectrónicos con los hidrocarburos. Así por ejemplo, el producto de esta reacción es isoelectrónico con el 2,2-dimetilpropano —neopentano—, $C(CH_3)_4$. Las tendencias de estabilidad indican que el BH_3 es un ácido de Lewis blando, como se ilustra con la reacción siguiente:

$$H_3B{-}N(CH_3)_3 + F_3B{-}S(CH_3)_2 \rightarrow H_3B{-}S(CH_3)_2 + F_3B{-}N(CH_3)_3$$

en la cual el BH_3 se transfiere al átomo donador de S blando, mientras que el ácido de Lewis más duro, BF_3, se combina con el átomo donador de N duro.

La reacción directa de diborano y amoniaco da como resultado una **ruptura asimétrica**, que lleva a un producto iónico:



La ruptura asimétrica de este tipo se observa por lo general cuando el diborano y algunos de los otros hidruros de boro reaccionan con bases fuertes, estéricamente no impedidas y a bajas temperaturas. La repulsión estérica es tal que sólo dos pequeños ligantes pueden atacar un átomo de B en el curso de la reacción.

(c) Hidroboración

Puntos clave: La hidroboración, la reacción del diborano con alquenos en éter como disolvente produce organoboranos, que son intermediarios útiles en la química orgánica sintética.

Un componente importante del repertorio de reacciones un químico sintético es la **hidroboración**, la adición de HB a un enlace múltiple:

$$H_3B{-}OR_2 + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\Delta,\ \text{éter}} CH_3CH_2BH_2 + R_2O$$

Desde el punto de vista de un químico orgánico, el enlace C—B en el producto primario de la hidroboración es una etapa intermedia en la formación estereospecífica de enlaces C—H o C—OH, en los cuales éste puede convertirse. Desde el punto de vista de un químico inorgánico, la reacción es un método conveniente para preparar una amplia variedad de organoboranos. La hidroboración pertenece a una clase de reacciones en las cuales se adiciona EH a un enlace múltiple; la hidrosililación (sección 13.5) es otro ejemplo importante de este tipo de reactividad. Gran parte de la fuerza impulsora de este tipo de reacciones se basa en la fortaleza del enlace C—H, comparado con los enlaces B—H y Si—H (tablas 12.2 y 13.1).

(d) El ion tetrahidroborato

Punto clave: El ion tetrahidroborato es un intermediario útil para la preparación de complejos metal-hidruro y de aductos de borano.

El diborano reacciona con hidruros de los metales alcalinos para producir sales que contienen el ion tetrahidroborato, BH_4^-

$$B_2H_6(\text{poliet}) + 2\ LiH(\text{poliet}) \rightarrow 2\ LiBH_4(\text{poliet})$$

Debido a la sensibilidad del diborano y el LiH al agua y al oxígeno, la síntesis debe llevarse a cabo en ausencia de aire y en un solvente no acuoso como el poliéter $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (denotado aquí como *poliet*). Podemos ver esta reacción como otro ejemplo de la acidez de Lewis del BH_3 hacia la fuerte basicidad de Lewis de H^-. El ion BH_4^- es isoelectrónico con el CH_4 y el NH_4^+, y las tres especies muestran la siguiente variación en las propiedades químicas a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central:

	BH_4^-	CH_4	NH_4^+
Carácter:	hidrúrico	—	prótico

donde *prótico* denota carácter de ácido de Brønsted (donador de protones); el CH_4 no es ácido ni básico en las condiciones prevalecientes en una solución acuosa.

Los tetrahidroboratos de los metales alcalinos son reactivos de laboratorio comerciales muy útiles. A menudo se utilizan como una fuente suave de iones H^-, como reactivos reductores y como precursores para la mayoría de los compuestos de boro-hidrógeno. La mayoría de esas reacciones se lleva a cabo en solventes polares no acuosos. La preparación de diborano mencionada previamente

$$3\ LiEH_4 + 4\ BF_3 \rightarrow 2\ B_2H_6 + 3\ LiEF_4 \qquad (E = B, Al)$$

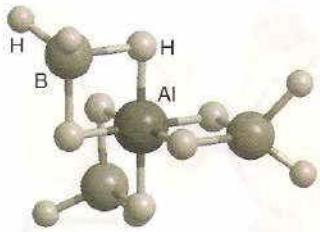
es un ejemplo. Aunque el BH_4^- resulta termodinámicamente inestable respecto a la hidrólisis, la reacción es muy lenta a pH elevado y se han llevado a cabo algunas aplicaciones sintéticas en agua. Por ejemplo, el germano (GeH_4) puede prepararse si se disuelve GeO_2 y KBH_4 en hidróxido de potasio acuoso y luego se acidifica la solución:

$$HGeO_3^-(ac) + BH_4^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightarrow GeH_4(g) + B(OH)_3(ac)$$

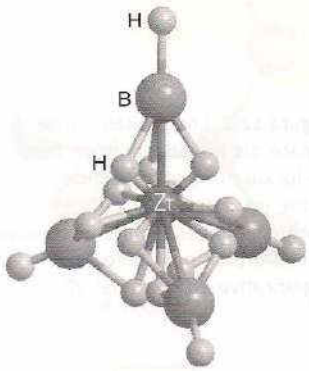
El BH_4^- acuoso puede servir también como un agente reductor simple, como en la reducción de iones acuo como Ni^{2+} o Cu^{2+} al metal o al boruro metálico. Los iones tetrahidroborato pueden utilizarse también para introducir un ligante hidruro por medio de una reacción de metátesis en un disolvente no acuoso con los complejos de halógeno de los elementos de las series 4*d* y 5*d* que también posean ligantes estabilizadores, como las fosfinas:

$$RuCl_2(PPh_3)_3 + NaBH_4 + PPh_3 \xrightarrow{\Delta,\ \text{benceno/etanol}} RuH_2(PPh)_4 + \text{otros productos}$$

Es probable que muchas de estas reacciones de metátesis procedan mediante un complejo transitorio de BH_4^-. De hecho, se conocen numerosos complejos de borohidruro, en especial con metales altamente electropositivos: éstos incluyen al $Al(BH_4)_3$ (**5**), que contiene puentes de hidruro dobles como los presentes en el diborano, y al $Zr(BH_4)_4$ (**6**), en el cual están presentes puentes de hidruro triples. En esos ejemplos vemos que muchos compuestos pueden ser descritos en términos de enlaces 3*c*,2*e*.



5 $Al(BH_4)_3$



6 $Zr(BH_4)_4$

Ejemplo 12.1 Predicción de las reacciones de los compuestos de boro e hidrógeno

Mediante una ecuación química, indique cuáles serán los productos de la interacción entre cantidades molares iguales de $[HN(CH_3)_3]Cl$ con $LiBH_4$ en tetrahidrofurano (THF).

Respuesta La interacción del ion hidrúrico BH_4^- con el ion prótico $[HN(CH_3)_3]^+$ desprenderá en primera instancia hidrógeno y producirá trimetilamina y BH_3. En ausencia de otras bases de Lewis, la molécula de BH_3 se coordinaría con THF; sin embargo, está presente la base de Lewis trimetilamina, más fuerte, producida en la reacción inicial, de modo que la reacción global será

$$[HN(CH_3)_3]Cl + LiBH_4 \rightarrow H_2 + H_3BN(CH_3)_3 + LiCl$$

El átomo de boro en el $H_3BN(CH_3)_3$ está unido a cuatro grupos dispuestos tetraédricamente.

Autoevaluación 12.1 Escriba una ecuación para la reacción entre el $LiBH_4$ y el propeno con una estequiometría 1:1 en éter como disolvente, y otra ecuación pero ahora con cloruro de amonio en THF con la misma estequiometría.

12.4 Trihalogenuros de boro

Puntos clave: Los trihalogenuros de boro son ácidos de Lewis muy útiles, siendo el BCl_3 más fuerte que el BF_3; constituyen electrófilos importantes para la formación de enlaces boro-elemento; se conocen también los subhalogenuros, con enlaces B—B presentes, como el B_2Cl_4.

Todos los trihalogenuros de boro —excepto el BI_3— pueden prepararse mediante reacción directa entre los elementos; sin embargo, el método preferido para el BF_3 es la reacción entre B_2O_3 y CaF_2 en H_2SO_4. Este proceso es promovido en parte por la reacción del ácido fuerte H_2SO_4 con los óxidos y la afinidad que presenta el átomo de B duro por el flúor:

$$B_2O_3(s) + 3\,CaF_2(s) + 6\,H_2SO_4(l) \rightarrow 2\,BF_3(g) + 3\,[H_3O][HSO_4](soln) + 3\,CaSO_4(s)$$

Los trihalogenuros de boro consisten de moléculas de BX_3 planas trigonales. A diferencia de los halogenuros de los otros elementos del grupo, son monoméricos en los estados gaseoso, líquido y sólido. El trifluoruro y el tricloruro de boro son gases, el tribromuro es un líquido volátil y el triyoduro es un sólido (tabla 12.3). Esta tendencia en la volatilidad es compatible con el aumento en la intensidad de las fuerzas de dispersión con el número de electrones en las moléculas.

Los trihalogenuros de boro tienen un octeto incompleto y son también ácidos de Lewis. Ya hemos puesto atención al orden de sus fuerzas en este sentido, que es $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ y contrario al orden de la electronegatividad de los halógenos unidos (sección 4.8). La deficiencia electrónica se compensa en parte por el establecimiento de un enlace π X—B entre los átomos de halógeno y el boro, lo cual da lugar a la ocupación parcial del orbital *p* vacante en el átomo de

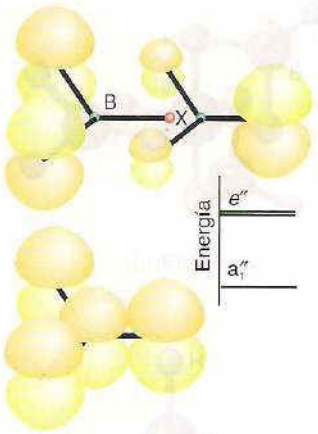


Figura 12.2 Los orbitales π de enlace del trihalogenuro de boro se localizan en gran medida sobre los átomos de halógeno electronegativos, si bien el traslapo con el orbital *p* de boro es significativo en el orbital a_1''.

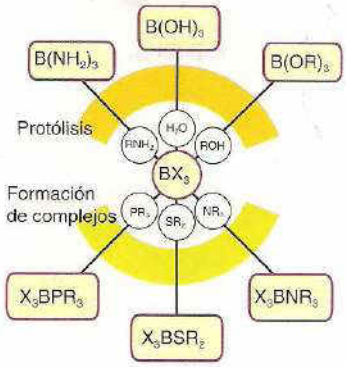


Figura 12.3 Reacciones compuestos de boro-halógeno (X = halógeno).

Tabla 12.3 Propiedades de los trihalogenuros de boro

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Punto de fusión/°C	−127	−107	−46	50
Punto de ebullición/°C	−100	13	91	210
Distancia de enlace/pm	130	175	187	210
$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	−1 112	−339	−232	+21

B por medio de electrones donados por los átomos de los halógenos (figura 12.2). La tendencia hacia la acidez de Lewis es abatida por el establecimiento de un enlace π X—B más eficiente para los halógenos más ligeros y pequeños, y el enlace F—B es uno de los enlaces sencillos más fuertes conocidos. Todos los trihalogenuros de boro forman complejos de Lewis simples con bases adecuadas, como en la reacción

$$BF_3(g) + :NH_3(g) \rightarrow F_3B{-}NH_3(s)$$

Sin embargo, los cloruros, bromuros y yoduros de boro son susceptibles de sufrir protólisis por parte de fuentes de protones suaves, como el agua, los alcoholes e incluso las aminas. Como se muestra en la figura 12.3, esta reacción, junto con las de metátesis, es muy útil en química preparativa. Un ejemplo es la rápida hidrólisis de BCl_3 para dar ácido bórico, $B(OH)_3$:

$$BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(ac) + 3\ HCl(ac)$$

Es probable que un primer paso en esta reacción sea la formación del complejo $Cl_3B{-}OH_2$, que luego elimina HCl y reacciona con más agua.

Ejemplo 12.2 Predicción de los productos de reacción de los trihalogenuros de boro

Prediga los productos probables de las siguientes reacciones y escriba las ecuaciones químicas balanceadas. (a) BF_3 y un exceso de NaF en solución acuosa ácida; (b) BCl_3 y un exceso de NaCl en solución acuosa ácida, y (c) BBr_3 y un exceso de $NH(CH_3)_2$ en un disolvente hidrocarbonado.

Respuesta (a) El ion F^- es una base químicamente dura y apreciablemente fuerte; el BF_3 es un ácido de Lewis duro y fuerte con una alta afinidad por el ion F^-. Por consiguiente, la reacción debe dar como producto un complejo:

$$BF_3(g) + F^-(ac) \rightarrow BF_4^-(ac)$$

El exceso de F^- y el ácido evitan la formación de productos de hidrólisis como BF_3OH^-, los cuales se generan a un pH elevado. (b) A diferencia de los enlaces B—F, que son muy fuertes y sólo escasamente susceptibles a sufrir hidrólisis, los restantes enlaces boro-halógeno son hidrolizados vigorosamente por el agua. Podemos anticipar que el BCl_3 experimentará hidrólisis más que coordinarse al Cl^- acuoso:

$$BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(ac) + 3\ HCl(ac)$$

(c) El tribromuro de boro experimentará protólisis con formación de un enlace B—N:

$$BBr_3(g) + 6\ NH(CH_3)_2 \rightarrow B(N(CH_3)_2)_3 + 3\ [NH_2(CH_3)_2]Br$$

En esta reacción, el HBr producido por la protólisis se encarga de protonar al exceso de dimetilamina.

Autoevaluación 12.2 Escriba y justifique ecuaciones balanceadas para reacciones plausibles entre: (a) BCl_3 y etanol, (b) BCl_3 y piridina en solución de hidrocarburos, y (c) BBr_3 y $F_3BN(CH_3)_3$.

El anión de tetrafluoroborato, BF_4^-, mencionado en el ejemplo 12.2, se usa en la química preparativa cuando se necesita un anión no coordinante relativamente grande. Los aniones tetrahaloborato BCl_4^- y BBr_4^- pueden prepararse en disolventes no acuosos; sin embargo, debido a la facilidad con la que los enlaces B—Cl y B—Br experimentan solvólisis, no son estables en agua ni en alcoholes.

Los halogenuros de boro constituyen el punto de partida para la síntesis de muchos compuestos de boro-carbono y de boro-pseudohalógeno (sección 16.3).[1] Entre los ejemplos se en-

[1] Los seudohalógenos son especies que se asemejan a los halógenos en sus propiedades químicas. El cianógeno, $(CN)_2$, es un seudohalógeno y el ion cianuro, CN^-, es un seudohalogenuro.

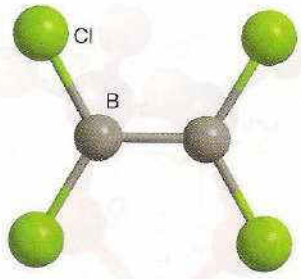
cuentra la formación de alquilboranos y arilboranos, como el trimetilborano mediante la reacción de trifluoruro de boro con un reactivo de Grignard (yoduro de metilmagnesio) en solución etérea:

$$BF_3 + 3\ CH_3MgI \rightarrow B(CH_3)_3 + \text{halogenuros de magnesio}$$

Cuando está presente un exceso del reactivo de Grignard (o de organolitio) se forman sales de tetraalquil o tetraarilboratos:

$$BF_3 + Li_4(CH_3)_4 \rightarrow Li[B(CH_3)_4] + 3\ LiF$$

Se han preparado halogenuros de boro que contienen enlaces B—B. Los compuestos de este tipo mejor conocidos tienen la fórmula B_2X_4, con X = F, Cl y Br, y el cluster tetraédrico B_4Cl_4. Las moléculas de B_2Cl_4 son planas (**7**) en el estado sólido pero alternadas (**8**) en la fase gaseosa. Esta diferencia de conformación sugiere que la rotación alrededor del enlace BCl es muy fácil, como se esperaría para un enlace sencillo.

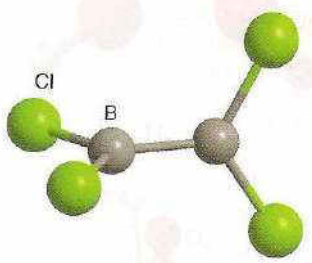


7 B_2Cl_4, D_2h

Una ruta para preparar B_2Cl_4 consiste en hacer pasar una descarga eléctrica a través de BCl_3 gaseoso en presencia de un atrapador de átomos de Cl, como el vapor de mercurio. Los datos espectroscópicos indican que se produce BCl por impacto electrónico sobre el BCl_3:

$$BCl_3(g) \xrightarrow{\text{impacto electrónico}} BCl(g) + 2\ Cl(g)$$

Los átomos de Cl son atrapados por el vapor de mercurio y removidos como $Hg_2Cl_2(s)$, y se piensa que el fragmento de BCl se combina con BCl_3 para dar B_2Cl_4. Pueden utilizarse reacciones de metátesis para preparar derivados de B_2X_4 a partir de B_2Cl_4. La estabilidad térmica de estos derivados aumenta con la mayor disponibilidad del grupo X para formar un enlace π con el B:

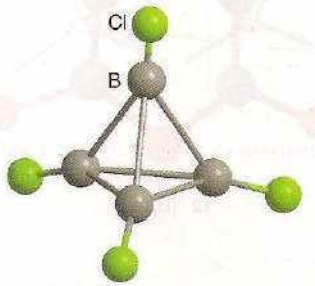


8 B_2Cl_4, D_2d

$$B_2Cl_4 < B_2F_4 < B_2(OR)_4 \ll B_2(NR_2)_4$$

Durante mucho tiempo se pensó que los grupos X con pares no compartidos eran esenciales para la existencia de compuestos de B_2X_4, pero se han preparado compuestos diborados con grupos alquilo o arilo. Pueden obtenerse compuestos que exhiben estabilidad a temperatura ambiente siempre y cuando cuenten con grupos voluminosos, como es el caso del $B_2(^tBu)_4$.

Un producto secundario en la síntesis de B_2Cl_4 es B_4Cl_4, un sólido amarillo pálido compuesto de moléculas con los cuatro átomos de B que forman un tetraedro (**9**). Al igual que el B_2Cl_4, el B_4Cl_4 no tiene una fórmula análoga a la de los boranos (como B_2H_6), los cuales son analizados más adelante. Esta diferencia puede adscribirse a la tendencia de los halógenos a formar enlaces π con el boro mediante la donación de sus pares de electrones no compartidos sobre el orbital *p* vacío del boro (como en la figura 12.2).



9 B_4Cl_4, Td

12.5 Compuestos de boro-oxígeno

Punto clave: El boro forma B_2O_3, poliboratos y vidrios de borosilicato.

El óxido de boro más importante, B_2O_3, se prepara por deshidratación del ácido bórico:

$$2\ B(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} B_2O_3(s) + 3\ H_2O(g)$$

La forma vítrea del óxido consiste en una red de unidades de BO_3 trigonales parcialmente ordenadas. El B_2O_3 cristalino consiste de una red ordenada de unidades de BO_3 unidas a través de átomos de O. Los óxidos metálicos pueden disolverse en B_2O_3 fundido para obtener vidrios coloreados.

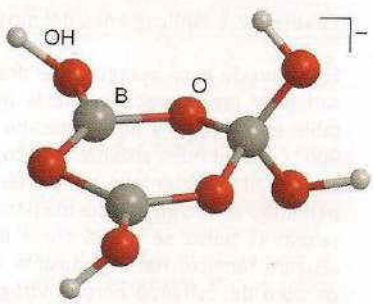
El ácido bórico, $B(OH)_3$, es un ácido de Brønsted muy débil en solución acuosa, sin embargo, los equilibrios son más complicados que las simples reacciones de transferencia de protones tipo Brønsted, que son características de los oxoácidos de elementos del bloque *p* más pesados. El ácido bórico es primero que nada un ácido de Lewis débil y el complejo que forma con el H_2O, $H_2OB(OH)_3$, es la fuente real de protones:

$$B(OH)_3(ac) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + [B(OH)_4]^-(ac) \qquad pK_a = 9.2$$

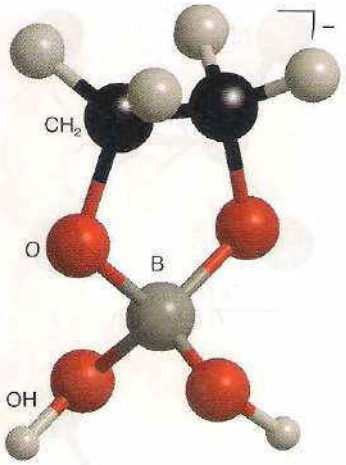
Como es común en muchos de los elementos más ligeros del bloque *p*, hay una tendencia a que el anión se polimerice por condensación, con pérdida de H_2O. De esta manera, en solución concentrada ya sea neutra o básica, tienen lugar equilibrios como

$$3\ B(OH)_3(ac) \rightleftharpoons [B_3O_3(OH)_4]^-(ac) + H^+(ac) + 2\ H_2O(l) \qquad K = 1.4 \times 10^{-7}$$

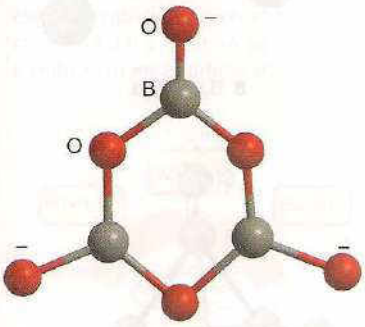
para generar aniones polinucleares (**10**).



10 $[B_3O_3(OH)_4]^-$



11



12 $[B_3O_6]^{3-}$

La reacción de ácido bórico con un alcohol en presencia de ácido sulfúrico lleva a la formación de ésteres de borato simples, que son compuestos de la forma $B(OR)_3$:

$$B(OH)_3 + 3\ CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3\ H_2O$$

Los ésteres de borato son ácidos de Lewis mucho más débiles que los trihalogenuros de boro, al parecer debido a que el átomo de O actúa como un donador π intramolecular, al igual que el átomo de F en el BF_3 (sección 4.8), sobre el orbital p vacante del átomo de B. En consecuencia, juzgando a partir de la acidez de Lewis, un átomo de O es más efectivo que un átomo de F como un donador π hacia el boro. Los dioles 1,2 tienden fuertemente a formar ésteres de borato debido al efecto quelato (sección 20.1) y producen un éster de borato cíclico (**11**).

Como ocurre con los silicatos y los aluminatos, hay muchos boratos polinucleares y se conocen las especies tanto cíclicas como en cadena. Un ejemplo es el anión poliborato cíclico $[B_3O_6]^{3-}$ (**12**). Un rasgo notable de la formación de los boratos es la posibilidad de que haya átomos de B tricoordinados, como en (**12**), y átomos de B tetracoordinados, como en $[B(OH)_4]^-$ y en uno de los átomos de B de (**10**). Los poliboratos se forman de tal modo que comparten un átomo de O con un átomo de B vecino, como en (**10**), pero se desconocen las estructuras en las cuales dos átomos de B adyacentes compartan dos o tres átomos de O.

El enfriamiento rápido de B_2O_3 fundido o de boratos metálicos lleva a menudo a la formación de vidrios de borato. Si bien estos vidrios no son significativamente importantes desde la perspectiva tecnológica, la fusión de borato de sodio con sílice lleva a la formación de vidrios de borosilicato (como el Pyrex). El perborato de sodio se usa como blanqueador en polvos de lavandería, polvos para las lavavajillas automáticas y pastas dentales blanqueadoras. Aunque la fórmula suele darse como $NaBO_3{\cdot}4H_2O$, el compuesto contiene el anión de peróxido, O_2^{2-}, y se describe con mayor precisión como $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]{\cdot}6H_2O$. En muchas aplicaciones, este compuesto se prefiere al peróxido de hidrógeno porque es más estable y libera oxígeno sólo a temperaturas elevadas.

12.6 Compuestos de boro con nitrógeno

Puntos clave: Los compuestos que contienen BN, los cuales son isoelectrónicos con CC, incluyen al amonioborano H_3NBH_3 —análogo al etano—, al $H_3N_3B_3H_3$ —análogo al benceno—, y a los análogos BN del grafito y el diamante.

Hay muchos compuestos moleculares que contienen enlaces BN. Cuando se les considere, siempre será útil tener en mente que los fragmentos BN y CC son isoelectrónicos. El compuesto más simple de boro y nitrógeno, el BN, se sintetiza fácilmente al calentar óxido de boro con un compuesto de nitrogenado (recuadro 12.2):

$$B_2O_3(l) + 2\ NH_3(g) \xrightarrow{1200^\circ C} 2\ BN(s) + 3\ H_2O(g)$$

Tanto la forma de nitruro de boro producida por esta reacción como la fase termodinámicamente estable en condiciones normales de laboratorio consisten en hojas planares de átomos como las del grafito (sección 13.3). Las hojas planares de átomos de B y de N alternantes consisten en hexágonos que comparten aristas y, como en el grafito, la distancia B—N dentro de la hoja (145 pm) es mucho más corta que la distancia interplanar (333 pm, figura 12.4). Sin embargo, la diferencia entre las estructuras de grafito y de nitruro de boro reside en que están dispuestos los átomos de hojas vecinas: en el BN los anillos hexagonales se apilan directamente

Cuadro 12.2 Aplicaciones del nitruro de boro

El nitruro de boro hexagonal se desarrolló por vez primera para satisfacer las necesidades de la industria aeroespacial. Es estable en oxígeno, y no es atacado por el vapor sino hasta los 900° C, es un buen aislante térmico, tiene poca expansión térmica y resulta resistente al choque térmico. Estas propiedades han permitido su uso en la industria para hacer crisoles de alta temperatura. El polvo se utiliza como liberador de moldes y como aislante térmico. Ha sido posible formar nanotubos de nitruro de boro depositando boro y nitrógeno sobre una superficie de tungsteno al alto vacío. Estos nanotubos podrían ser adecuados en condiciones de alta temperatura en las cuales los nanotubos de carbono se quemarían (sección 13.4).

La suavidad y el brillo del nitruro de boro en polvo ha llevado a su aplicación más amplia en las industrias de cosméticos y de cuidado personal. No es tóxico ni presenta riesgos conocidos y se agrega a muchos productos hasta alrededor de un 10%. Añade un brillo aperlado a productos como pulidores de uñas y lápices labiales y se agrega a maquillajes para ocultar arrugas. Sus propiedades reflectivas dispersan la luz, haciendo menos aparentes las arrugas.

uno sobre otro, con los átomos de B y N alternándose en capas sucesivas; en el grafito, los hexágonos están alternados. Los cálculos de orbitales moleculares sugieren que el apilamiento en el BN es consecuencia de la interacción entre una carga parcial positiva asentada sobre el B y una parcial negativa en el N. Esta distribución de cargas es compatible con la diferencia de electronegatividades de los dos elementos ($\chi_P(B) = 2.04$, $\chi_P(N) = 3.04$).

Como ocurre con el grafito impuro, el nitruro de boro en capas es un material deslizante que se emplea como lubricante; sin embargo, a diferencia del grafito, es un aislante eléctrico incoloro, ya que hay una enorme brecha de energía entre las bandas π llenas y las vacías. El tamaño de la brecha de bandas es congruente con su alta resistividad eléctrica y su carencia de absorción en el espectro del visible. En concordancia con esta gran brecha entre bandas, el BN forma una cantidad mucho más pequeña de compuestos de intercalación que el grafito (sección 13.3).

El nitruro de boro en capas cambia a una fase cúbica más densa a altas presiones y temperaturas (60 kbarias y 2 000° C, figura 12.5). Esta fase es un análogo cristalino duro del diamante pero, como tiene una entalpía de red más baja, posee una dureza mecánica ligeramente menor (figura 12.6). El nitruro de boro cúbico se fabrica y utiliza como abrasivo en ciertas aplicaciones a temperaturas altas en las cuales el diamante no puede usarse debido a que forma carburos con el material con el que se labora.

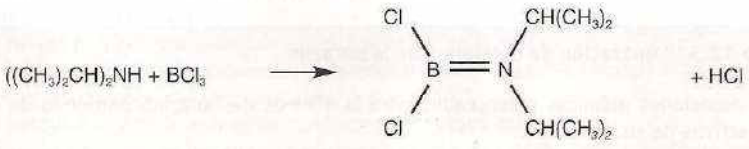
El hecho de que los fragmentos BN y CC sean isoelectrónicos sugiere que podría haber analogías entre estos compuestos y los hidrocarburos. Muchos **aminaboranos**, los análogos de boro-nitrógeno de los hidrocarburos saturados, pueden sintetizarse mediante una reacción entre una base de Lewis de nitrogenada y un ácido de Lewis de boro:

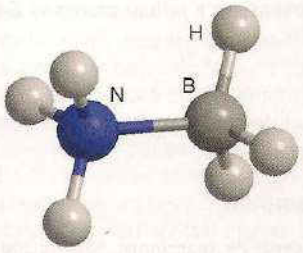
$$\tfrac{1}{2}B_2H_6 + N(CH_3)_3 \rightarrow H_3BN(CH_3)_3$$

Sin embargo, aunque los aminaboranos son isoelectrónicos con los hidrocarburos, sus propiedades resultan muy diferentes en gran parte debido a la diferencia de electronegatividades entre el B y el N. Por ejemplo, mientras que el amonioborano H_3NBH_3 es un sólido a temperatura ambiente con una presión de vapor de unos cuantos pascales, su análogo, el etano, CH_3CH_3, es un gas que se condensa a −89° C. Esta diferencia puede adscribirse a la diferencia en polaridad de las dos moléculas: el etano no es polar, mientras que el amonioborano tiene un elevado momento dipolar de 5.2 D (13).

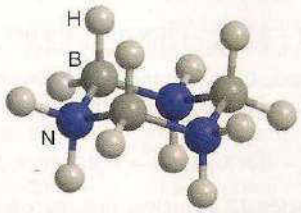
Se han preparado diversos análogos del BN de los aminoácidos, incluido el amoniocarboxiborano, H_3NBH_2COOH, el análogo del ácido propiónico, CH_3CH_2COOH. Tales compuestos exhiben una actividad fisiológica significativa, incluidas la inhibición de tumores y la reducción de colesterol sérico.

El compuesto de boro-nitrógeno insaturado más simple es el aminoborano, H_2NBH_2, que es isoelectrónico con el etileno. Tiene sólo una existencia transitoria en la fase gaseosa porque forma con facilidad compuestos de anillos cíclicos, como un análogo de ciclohexano (**14**). Sin embargo, los aminoboranos persisten como monómeros cuando el doble enlace está protegido contra esta reacción gracias a la presencia de sustituyentes alquilo voluminosos en el átomo de N y por átomos de Cl en el átomo de B (**15**). Por ejemplo, pueden sintetizarse aminoboranos monoméricos fácilmente mediante la reacción entre una dialquilamina y un halogenuro de boro:





13 NH_3BH_3



14 $N_3B_3H_{12}$

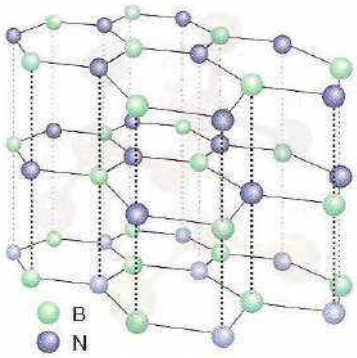


Figura 12.4 Estructura del nitruro de boro hexagonal en capas. Nótese que los anillos de las capas se encuentran en fase.

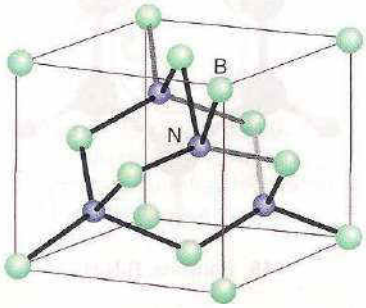


Figura 12.5 Estructura de esfalerita del nitruro de boro cúbico.

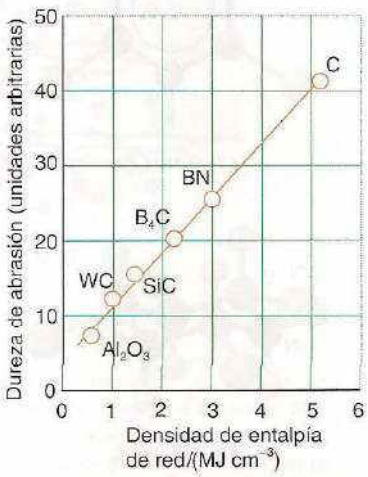
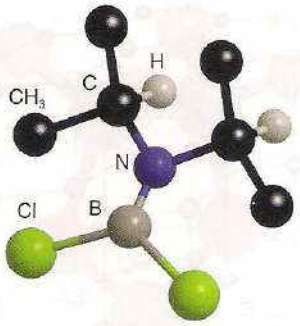
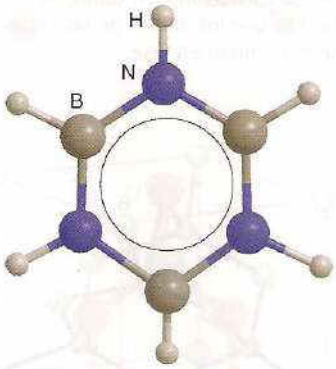


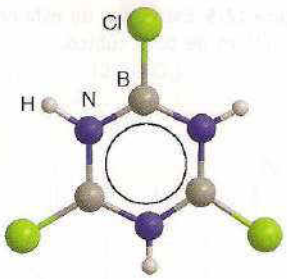
Figura 12.6 Correlación de la dureza con la densidad de entalpía de red (la entalpía de red dividida entre el volumen molar de la sustancia). El punto para el carbono representa al diamante y el del nitruro de boro representa la estructura de esfalerita adamantina.



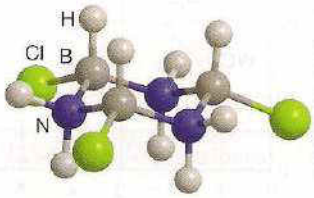
15 $Cl_2B{=}N(^iPr)_2$



16 Borazina, $B_3N_3H_6$



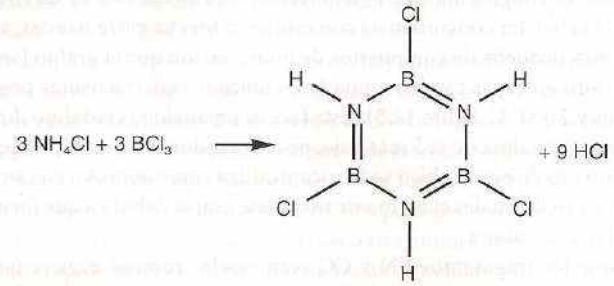
17 $B_3N_3H_5Cl_3$



18 $B_3N_3H_6Cl_3$

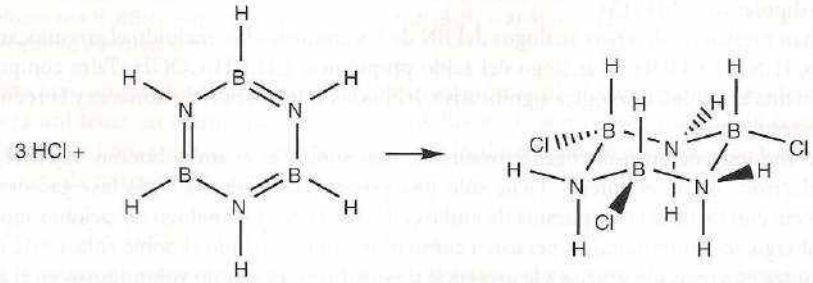
La reacción también procede con sustituyentes mesitilo (2,4,6-trimetilfenilo) en lugar de los grupos isopropilo.

Además del nitruro de boro en capas, el compuesto insaturado de boro y nitrógeno mejor conocido es la borazina, $H_3B_3N_3H_3$ (**16**), que es isoelectrónico e isoestructural con el benceno. La borazina se preparó por vez primera en el laboratorio de Alfred Stock en 1926 mediante la reacción entre el diborano y el amoniaco. Desde entonces, se han preparado muchos derivados simétricamente trisustituidos con procedimientos que dependen de la protólisis de los enlaces BCl del BCl_3 por una sal de amonio (**17**):



El uso de un cloruro de alquilamonio da *B*-tricloroborazinas *N*-alquil-sustituidas.

A pesar de su semejanza estructural, hay poca similitud entre la borazina y el benceno. Una vez más, la diferencia en electronegatividades entre el boro y el nitrógeno afecta y así los enlaces BCl en la tricloroborazina son mucho más lábiles que los enlaces CCl en el clorobenceno. En la borazina, los electrones π se concentran sobre los átomos de N y hay una carga positiva parcial sobre los de B que deja a estos últimos con posibilidad para un ataque por parte de un nucleófilo. Un signo de la diferencia es que la reacción de una cloroborazina con un reactivo de Grignard o una fuente de hidruros da como resultado la sustitución de Cl por grupos alquilo, arilo o hidruro. Otro ejemplo de la diferencia es la fácil adición de HCl a la borazina para producir un análogo del triclorociclohexano (**18**):



El electrófilo en esta reacción, H^+, se une al átomo de N parcialmente negativo, mientras que el nucleófilo Cl^- se une al átomo de B parcialmente positivo.

Ejemplo 12.3 Preparación de derivados de la borazina

Plantee ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis de borazina partiendo de NH_4Cl y otros reactivos de su elección.

Respuesta La reacción del NH_4Cl con BCl_3 en clorobenceno a reflujo producirá *B*-tricloroborazina:

$$3\ NH_4Cl + 3\ BCl_3 \rightarrow H_3N_3B_3Cl_3 + 9\ HCl$$

Los átomos de Cl en la B-tricloroborazina pueden ser desplazados por iones hidruro a partir de reactivos como $LiBH_4$, para dar borazina:

$$3\ LiBH_4 + H_3N_3B_3Cl_3 \xrightarrow{THF} H_3B_3N_3H_3 + 3\ LiCl + 3\ THF{\cdot}BH_3$$

Autoevaluación 12.3 Sugiera una reacción o una serie de reacciones para la preparación de *N,N',N''*-trimetil-*B,B',B''*-trimetilborazina, comenzando con metilamina y tricloruro de boro.

Clusters de boro

El subhalogenuro de boro B_4Cl_4 analizado previamente proporciona una pista acerca de la capacidad del boro para formar clusters. El primer reconocimiento de estos clusters fue resultado directo de las mejoras practicadas a la cristalografía de rayos X, lo que dio la primera señal precisa de las estructuras de los boruros metálicos y de los boranos más complejos que el B_2H_6. Los boranos neutros y los borohidruros aniónicos fueron los primeros ejemplos de clusters moleculares que fueron estudiados a profundidad.

12.7 Boruros metálicos

Puntos clave: Los boruros metálicos incluyen aniones de boro como átomos de B aislados, poliedros *closo* de boro y redes de boro hexagonales.

La reacción directa entre el boro elemental y un metal a altas temperaturas proporciona una ruta útil para muchos boruros metálicos. Un ejemplo es la reacción de calcio y algunos otros metales altamente electropositivos con boro para producir una fase de composición MB_6:

$$Ca(l) + 6\,B(s) \rightarrow CaB_6(s)$$

Los boruros metálicos se encuentran con un amplio intervalo de composiciones, ya que el boro puede presentarse en numerosos tipos de estructuras, incluyendo átomos de B aislados, cadenas, redes planas y rugosas y clusters. Los boruros metálicos más simples son compuestos ricos en el metal que contienen iones B^{3-} aislados. Los ejemplos más comunes de esos compuestos tienen la fórmula M_2B, donde M puede ser uno de los metales 3*d* de los medios a los tardíos (Mn a Mi) en estados de oxidación bajos. Otra clase importante de boruros metálicos contiene redes planas o rugosas hexagonales y poseen la composición MB_2 (figura 12.7). Dichos compuestos se forman principalmente con metales electropositivos, incluidos magnesio, aluminio, los metales *d* tempranos (de Sc a Mn, por ejemplo, en el periodo 4) y el uranio (recuadro 12.3).

Los boruros ricos en boro, por lo general MB_6 y MB_{12}, donde M es un metal electropositivo, son incluso de mayor interés estructural. En ellos, los átomos de B se unen para formar una

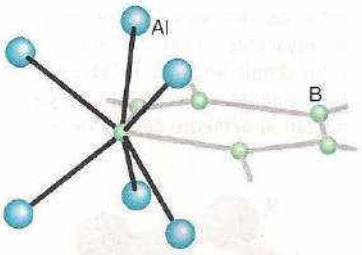


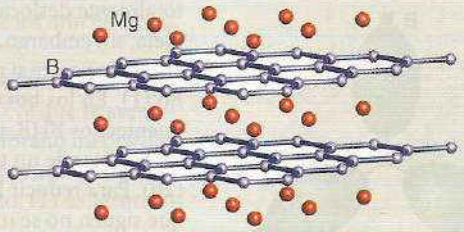
Figura 12.7 Estructura de AlB_2. Para dar una imagen clara de la capa hexagonal, se muestran los átomos de B fuera de la celda unitaria.

Cuadro 12.3 Superconductores de diboruro de magnesio

El diboruro de magnesio, MgB_2, es un compuesto barato que se conoce en los laboratorios desde hace unos 50 años. En 2001 se encontró que este compuesto simple posee propiedades superconductoras. Jun Akimitsu y sus colegas descubrieron casualmente que el MgB_2 perdía su resistividad eléctrica cuando se enfriaba. En aquella época, ellos se encontraban caracterizando materiales utilizados para mejorar el desempeño de los superconductores de alta temperatura conocidos. El descubrimiento propició un incremento en la investigación de este nuevo superconductor en todo el mundo.

En la mayor parte de los materiales la temperatura de transición del MgB_2 es de 38 K, y es excedida sólo por las mucho más complicadas estructuras de cupratos tipo perovskita (Sección 23.8). El descubrimiento de este superconductor fue incluso más fortuito que el hallazgo de los superconductores de cupráto de Georg Bednorz y Alex Müller en 1986, por el cual compartieron el Premio Nobel un año después. Muchas de las primeras mediciones se realizaron con polvo de MgB_2 tomado directo de la botella. El MgB_2 de alta calidad puede sintetizarse calentando una mezcla de polvos muy finamente molidos de boro y de magnesio a aproximadamente 950° C bajo presión. Desde entonces se han obtenido películas delgadas, alambres y las cintas con potencial para ser empleadas en imanes superconductores, en comunicaciones vía microondas y en aplicaciones en energía eléctrica.

El MgB_2 tiene una estructura simple en la cual los átomos de boro están dispuestos en planos parecidos a los del grafito,



C12.1 MgB_2

con capas alternantes de átomos de magnesio. Los átomos de magnesio donan sus dos electrones de valencia a la red de átomos de boro. Variando el número de electrones donados a las bandas de conducción del boro se puede afectar dramáticamente la temperatura de transición. La temperatura de transición del compuesto descenderá si algunos de los átomos de magnesio son reemplazados por aluminio y aumentará cuando se dopa con cobre. La temperatura de transición, T_c, del MgB_2 es de alrededor de 15 K más alta de lo que predice la teoría. Esta diferencia se ha explicado en términos de vibraciones en la red que permiten a dos electrones formar un par de Cooper, que después viaja libre de resistencia a través del material.

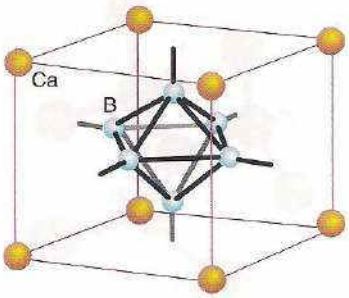
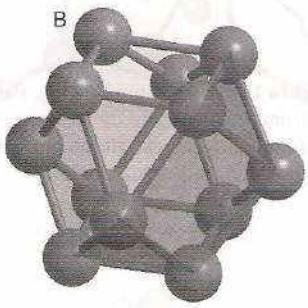
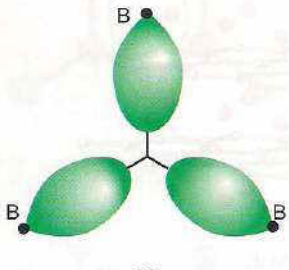


Figura 12.8 Estructura del CaB_6. Nótese que los octaedros B_6 están conectados por un enlace entre los vértices de los octaedros B_6 adyacentes. El cristal es un cubo simple análogo al CsCl; por consiguiente, ocho átomos de Ca rodean al octaedro central de B_6.



19 Cuboctaedro de B_{12}



20

intrincada red de jaulas interconectadas. En los compuestos de MB_6 (que se generan con los metales del bloque *s* electropositivos como sodio, potasio, calcio, bario y estroncio), los octaedros de B_6 están unidos por sus vértices para formar una red cúbica (figura 12.8). Los clusters de B_6 unidos llevan una carga de −1, −2 o −3, lo cual depende del catión al cual se encuentran asociados. En los compuestos MB_{12}, las redes de átomos de B se basan en cuboctaedros unidos (**19**) más que en el más familiar icosaedro. Este tipo de compuesto es el que forman algunos de los metales electropositivos más pesados, en particular los del bloque *f*.

12.8 Boranos y borohidruros superiores

Además de los hidruros simples analizados en la sección 12.3, el boro forma con el hidrógeno varias series de compuestos poliméricos parecidos a una jaula. Los borohidruros se forman con hasta 12 átomos de B y se dividen en tres clases.

(a) Enlace y estructura

Punto clave: El enlace en los hidruros de boro y en los iones poliédricos borohidruro puede aproximarse a enlaces convencionales 2*c*,2*e* convencionales junto con enlaces 3*c*,2*e*.

En esta sección se describen las estructuras y propiedades de boranos y borohidruros de tipo jaula, que incluyen las series de Stock B_nH_{n+4} y B_nH_{n+6} así como los recientemente descubiertos poliedros cerrados $B_nH_n^{2-}$. Los boranos y los borohidruros exhiben una diversidad de formas, algunas de las cuales se asemejan a nidos y otras (para el ojo imaginativo) a mariposas y telarañas. Todas ellas son deficientes en electrones en el sentido de que no pueden describirse mediante estructuras de Lewis simples.

La interpretación moderna del enlace en los boranos y borohidruros deriva del trabajo de Christopher Longuet-Higgins, quien, cuando era estudiante en Oxford, publicó un artículo seminal en el que planteó el concepto de los enlaces 3*c*,2*e* (sección 2.11). Más tarde desarrolló un tratamiento de orbitales moleculares completamente deslocalizados para poliedros de boro y predijo la estabilidad del ion icosaédrico $B_{12}H_{12}^{2-}$ que luego se verificó. William Lipscomb y sus estudiantes usaron la difracción de rayos X de monocristales para determinar las estructuras de un gran número de boranos y borohidruros, y generalizaron el concepto de enlace multicéntrico para estas especies más complejas.

Los clusters de boro se consideran mejor desde el punto de vista de orbitales moleculares totalmente deslocalizados con electrones que contribuyen a dar estabilidad a la molécula completa; sin embargo, en ocasiones es provechoso identificar grupos de tres átomos y considerarlos enlazados entre sí por versiones de los enlaces 3*c*,2*e* del tipo que se presenta en el propio diborano (**1**). En los boranos más complejos, los tres centros de los enlaces 3*c*,2*e* pueden ser enlaces puenteados BHB, pero también pueden ser enlaces en los cuales tres átomos de B se ubican en los vértices de un triángulo equilátero con sus orbitales híbridos sp^3 traslapándose en su centro (**20**). Para reducir la complejidad de los diagramas estructurales, en general en las ilustraciones que siguen no se indicarán los enlaces 3*c*,2*e* en las estructuras.

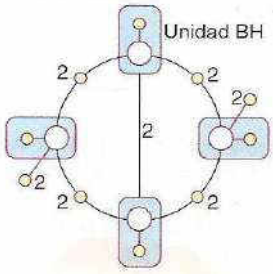
(b) Reglas de Wade

Puntos clave: Las estructuras de los hidruros de boro incluyen compuestos poliédricos *closo* simples y las estructuras progresivamente más abiertas de *nido* y *aracno*.

Kenneth Wade estableció en la década de los setenta del siglo pasado una correlación entre el número de electrones (contados de manera específica), la fórmula y la forma de la molécula, observaciones a las que también se les da el nombre de **reglas de Wade**. Dichas reglas se aplican a una clase de poliedros denominados **deltaedros** (cuyas caras triangulares recuerdan la forma de la letra griega delta, Δ) y pueden usarse de dos maneras. Para boranos moleculares y aniónicos, permiten predecir la forma general de la molécula o anión a partir de su fórmula. Sin embargo, como las reglas también se expresan en términos del número de electrones, podemos extenderlas a especies análogas en las cuales haya átomos diferentes del boro, como los carboranos y otros clusters del bloque *p*. Aquí nos concentramos en los clusters de boro, donde nos bastará saber la fórmula para predecir la forma. No obstante, dado que será posible toparnos con otros clusters, mostraremos también cómo se cuentan los electrones del esqueleto.

Se asume que el bloque de construcción del cual está constitutido el deltaedro es un grupo BH (**21**), que contribuye con dos electrones. Los electrones del enlace B—H se ignoran en el procedimiento de conteo, pero todos los demás se incluyen sin importar si es obvia la manera en la que contribuyen a mantener al esqueleto unido o no. Por *esqueleto* se entiende el armazón del cluster con cada grupo B—H contado como una unidad. Si un átomo de B está unido a dos átomos de H, sólo uno de los enlaces B—H será tratado como una unidad.[2] Por ejemplo, en el B_5H_{11}, uno de los átomos de B posee dos átomos de H *terminales*, pero sólo una de estas entidades BH será contada como una unidad; el otro par de electrones será tratado como parte del esqueleto y, en consecuencia, a éstos se les conoce como *electrones de esqueleto*. Un grupo BH proporciona dos electrones para la formación del esqueleto (el átomo de B proporciona tres electrones y el de H uno; sin embargo, de esos cuatro, dos se usan para la formación del enlace B—H).

21



22

Ejemplo 12.4 Cuenta de electrones del esqueleto

Cuente el número de electrones que posee el esqueleto del B_4H_{10} (**3**).

Respuesta Cuatro unidades BH contribuyen con $4 \times 2 = 8$ electrones, y los seis átomos de H adicionales contribuyen con otros seis, totalizando 14 electrones. Los siete pares resultantes se distribuyen como se muestra en (**22**): dos se usan para establecer los enlaces B—H terminales adicionales, cuatro para los cuatro puentes B—H—B y uno para el enlace B—B central.

Autoevaluación 12.4 ¿Cuántos electrones están presentes en el esqueleto de B_5H_9?

De acuerdo con las reglas de Wade (tabla 12.4), las especies de fórmula $[B_nH_n]^{2-}$ y $n + 1$ pares de electrones en el esqueleto poseen una **estructura *closo***, nombre derivado del término griego para referirse a una jaula, con un átomo de B en cada esquina de un deltaedro cerrado y sin enlaces B—H—B. Esta serie de aniones se conoce para valores de n de 5 a 12, y entre los ejemplos se incluyen el ion dipiramidal trigonal $[B_5H_5]^{2-}$, y el ion icosaédrico $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Los borohidruros *closo* y sus carbonatos análogos (sección 12.10) son en general térmicamente estables y moderadamente no reactivos.

Los clusters de boro de fórmula B_nH_{n+4} y pares $n + 2$ de electrones en el esqueleto poseen la **estructura *nido***. Pueden considerarse derivados de un *closo*-borano que perdió uno de sus vértices, pero poseen enlaces B—H—B y B—B. Un ejemplo es el B_5H_9. En general, la estabilidad térmica de los *nido*-boranos es intermedia entre la de los *closo*-boranos y la de los *aracno*-boranos que se describen a continuación.

Los clusters de fórmula B_nH_{n+6} y $n + 3$ pares de electrones en el esqueleto poseen una **estructura *aracno***, como lo sugiere el nombre, a partir de la voz griega para "araña" (ya que se asemejan a telarañas desordenadas). Pueden considerarse como poliedros de *closo*-borano menos dos vértices (y deben tener enlaces B—H—B). Un ejemplo de *aracno*-borano es el pentaborano(11) (B_5H_{11}). Como sucede con la mayoría de los *aracno*-boranos, el pentaborano(11) es térmicamente inestable a temperatura ambiente y es altamente reactivo.

Tabla 12.4 Clasificación y conteo de electrones para los hidruros de boro

Tipo	Fórmula*	Pares de electrones en el esqueleto	Ejemplos
closo	$B_nH_n^{2-}$	$n + 1$	$B_5H_5^{2-}$ a $B_{12}H_{12}^{2-}$
nido	B_nH_{n+4}	$n + 2$	B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}
aracno	B_nH_{n+6}	$n + 3$	B_4H_{10}, B_5H_{11}
hifo†	B_nH_{n+8}	$n + 4$	Ninguno‡

* En algunos casos pueden eliminarse los protones; así, $[B_5H_8]^-$ surge de la desprotonización de B_5H_9.
† El nombre proviene del término griego para designar una red.
‡ Se conocen algunos derivados.

[2] Este rasgo, más bien extraño, forma parte de las reglas de Wade, y *funciona*. Esto es, el conteo de electrones de esta manera proporciona un parámetro que ayuda a correlacionar propiedades.

Ejemplo 12.5 Aplicación de las reglas de Wade

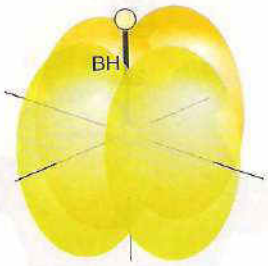
Infiera la estructura del $[B_6H_6]^{2-}$ a partir de su fórmula y del conteo de sus electrones.

Respuesta Notamos que la fórmula $[B_6H_6]^{2-}$ pertenece a una clase de borohidruros que tienen la fórmula $[B_nH_n]^{2-}$, característica de una especie *closo*. De manera alternativa, podemos contar el número de pares de electrones del esqueleto y de ahí deducir el tipo estructural. Suponiendo un enlace B—H por átomo de B, hay seis unidades BH por tomar en cuenta y, en consecuencia, 12 electrones de esqueleto más dos de la carga global de −2: $6 \times 2 + 2 = 14$, o $2(n + 1)$ con $n = 6$. Estos números son característicos de los clusters *closo*. El poliedro cerrado debe contener caras triangulares y seis vértices; por lo tanto, podemos postular que posee una estructura octaédrica.

Autoevaluación 12.5 ¿Cuántos pares de electrones del esqueleto están presentes en B_4H_{10} y a qué categoría estructural pertenecen? Dibuje su estructura.

(c) Origen de las reglas de Wade

Puntos clave: Los orbitales moleculares en un closo-borano pueden construirse a partir de unidades BH, cada una de las cuales contribuye con un orbital atómico radial que apunta hacia el centro del cluster y dos orbitales *p* perpendiculares que son tangenciales al poliedro.



23

Las reglas de Wade se han justificado mediante cálculos de orbitales moleculares. Indicaremos el tipo de razonamiento involucrado considerando la primera de ellas (la regla de $n + 1$). En particular, demostraremos que el $[B_6H_6]^{2-}$ alcanza una baja energía si adopta una estructura *closo* octaédrica, como lo predicen las reglas.

Un enlace B—H usa un electrón y un orbital del átomo de B, dejando tres orbitales y dos electrones para la formación de los enlaces del esqueleto. Uno de esos orbitales, denominado **orbital radial**, puede considerarse un orbital híbrido *sp* del boro que apunta hacia el interior del fragmento (como en **21**). Los dos orbitales *p* de boro restantes, los **orbitales tangenciales**, son perpendiculares al orbital radial (**23**). Las formas de las 18 combinaciones lineales adaptadas por simetría de esos 18 orbitales en un cluster B_6H_6 octaédrico pueden inferirse a partir de los dibujos en el *Apéndice* 4, y en la figura 12.9 mostramos aquellos con carácter enlazante neto.

El orbital molecular de más baja energía es totalmente simétrico (a_{1g}) y surge de las contribuciones en fase de todos los orbitales radiales. Los cálculos muestran que los siguientes orbitales en energía son los orbitales t_{1u}, cada uno de los cuales es una combinación de cuatro orbitales tangenciales y de dos radiales. Arriba de esos tres orbitales degenerados se ubican otros tres orbitales t_{2g}, que son tangenciales en carácter, dando siete orbitales de enlace en total. Por lo tanto, hay siete orbitales con carácter enlazante neto deslocalizados sobre el esqueleto y

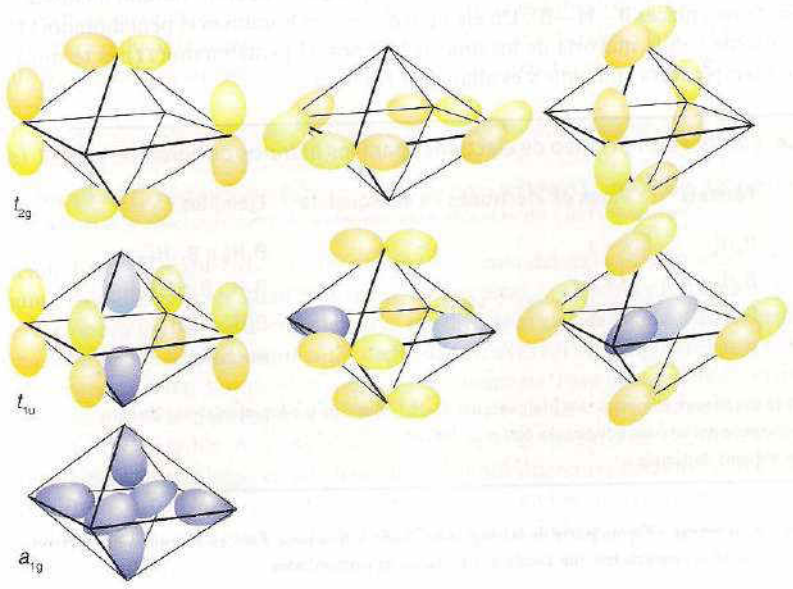


Figura 12.9 Orbitales moleculares de enlace radiales y tangenciales para $B_6H_6^{2-}$. Las energías relativas son $a_{1g} < t_{1u} < t_{2g}$.

separados por una considerable brecha de los once orbitales restantes sumamente antienlazantes (figura 12.10).

Hay siete pares de electrones por acomodar, un par de cada uno de los seis átomos de B y un par de la carga total (–2). Estos siete pares pueden ingresar en los siete orbitales de enlace del esqueleto y llenarlos, dando como consecuencia una estructura estable en perfecta concordancia con la regla $n + 1$. Nótese que la molécula B_6H_6 octaédrica neutra desconocida no tendría los suficientes electrones para llenar los orbitales de enlace t_{2g}. Pueden utilizarse argumentos similares para todas las estructuras *closo*.

(d) Correlaciones estructurales

Puntos clave: Desde el punto de vista conceptual, las estructuras *closo*, *nido* y *aracno* están relacionadas por la eliminación sucesiva de un fragmento de BH y la adición de H o de electrones.

Una correlación estructural muy útil entre las especies *closo*, *nido* y *aracno* se basa en la observación de que los clusters con el mismo número de electrones en el esqueleto están relacionados por la eliminación de grupos BH sucesivos y la adición de los números apropiados de electrones y átomos de H. Este proceso conceptual proporciona una buena forma de pensar acerca de las estructuras de los diferentes clusters de boro, si bien no dice nada acerca de cómo se interconvierten químicamente.

La idea es ampliada en la figura 12.11, donde la eliminación de una unidad BH y de dos electrones, así como la adición de cuatro átomos de H convierten el anión octaédrico *closo*-$[B_6H_6]^{2-}$ en el borano piramidal cuadrado *nido*-B_5H_9. Un proceso similar (remoción de una unidad BH y adición de dos átomos de H) convierte al *nido*-B_5H_9 en un borano *aracno*-B_4H_{10}, parecido a una mariposa. Cada uno de esos tres boranos tiene 14 electrones en el esqueleto, pero, como el número de electrones de esqueleto por átomo de B aumenta, la estructura se vuelve más abierta. En la figura 12.12 se indica una correlación más sistemática de este tipo para muchos boranos diferentes.

(e) *Síntesis de boranos y borohidruros superiores*

Punto clave: La pirólisis seguida por un rápido enfriamiento proporciona un método para convertir boranos pequeños en boranos más grandes.

Como la descubrió Stock y la perfeccionaron muchos grupos de investigación subsecuentes, la pirólisis controlada de B_2H_6 en fase gaseosa proporciona una ruta para la mayoría de los boranos y borohidruros superiores, incluidos B_4H_{10}, B_5H_9 y $B_{10}H_{14}$. Un primer paso en el mecanismo propuesto, que es clave, es la disociación de B_2H_6 y la condensación del fragmento BH_3 resultante con fragmentos de borano. Por ejemplo, el mecanismo de la formación de tetraborano(10) mediante la pirólisis de diborano parece ser

$$B_2H_6 \rightarrow BH_3 + BH_3$$

$$B_2H_6 + BH_3 \rightarrow B_3H_7 + H_2$$

$$BH_3 + B_3H_7 \rightarrow B_4H_{10}$$

La síntesis de tetraborano(10), B_4H_{10}, es particularmente difícil porque resulta muy inestable, situación que está en concordancia con la serie B_nH_{n+6} (*aracno*). Para mejorar el rendimiento, el producto que sale del reactor se "mata" de inmediato depositándolo sobre una superficie fría. Las síntesis pirolíticas para formar especies que pertenecen a la serie B_nH_{n+4} (*nido*) proceden con un rendimiento más alto sin necesidad de un enfriamiento rápido. Por consiguiente, B_5H_9 y $B_{10}H_{14}$ se preparan fácilmente mediante una reacción pirolítica. Más recientemente, estos métodos pirolíticos agresivos han dado paso a métodos más específicos que se describen más adelante.

(f) Reacciones características de boranos y borohidruros

Puntos clave: Las reacciones características de los boranos son la ruptura de un grupo BH_2 a partir de diborano y tetraborano por medio de NH_3, la desprotonación de hidruros de boro superiores por bases, la reacción de un hidruro de boro con un ion borohidruro para producir un anión borohidruro más grande, y la sustitución tipo Friedel-Crafts de un grupo alquilo por hidrógeno en el pentaborano y en algunos hidruros de boro superiores.

Las reacciones características de los clusters de boro con una base de Lewis van de la pérdida de BH_n del cluster a la desprotonación del cluster, el alargamiento del cluster y la abstracción de uno o más protones.

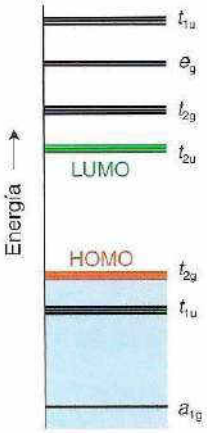


Figura 12.10 Niveles de energía de los orbitales moleculares del esqueleto de átomos de B de $[B_6H_6^{2-}]$. En la figura 12.9 se muestra la forma de los orbitales de enlace.

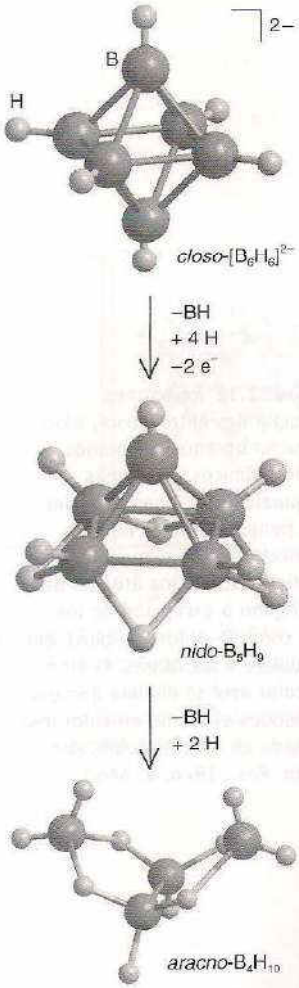


Figura 12.11 Correlaciones estructurales entre una estructura octaédrica *closo* B_6, una pirámide cuadrada *nido* B_5 y una mariposa *aracno* B_4.

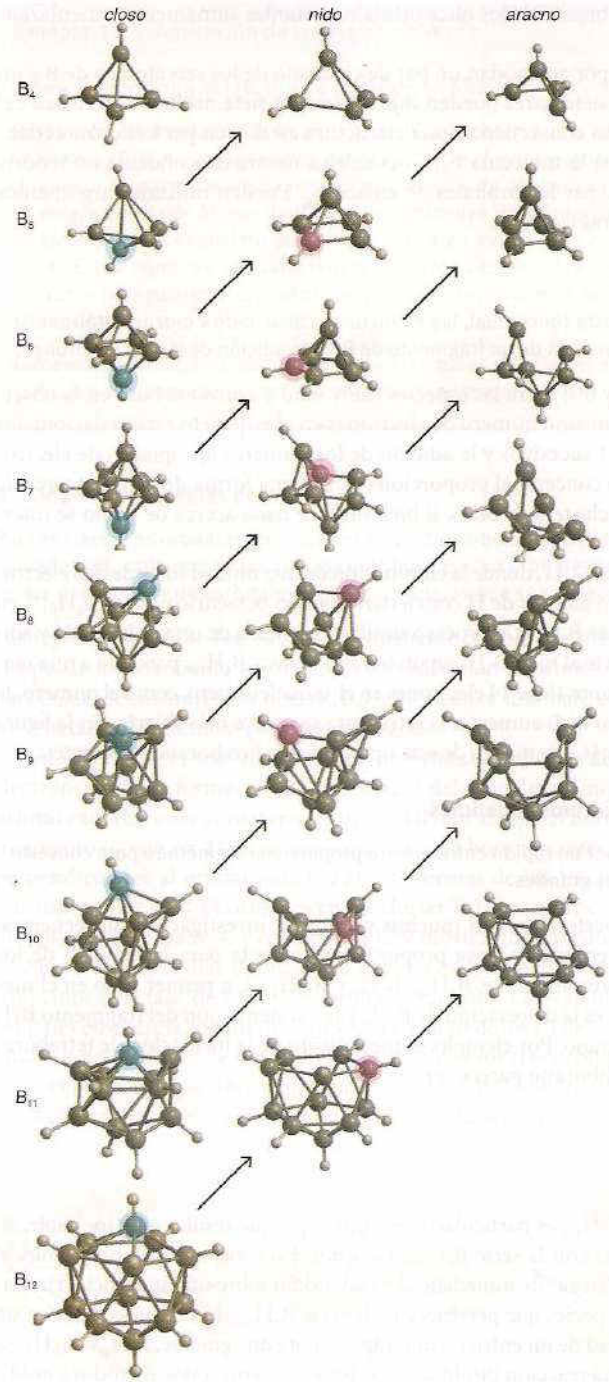
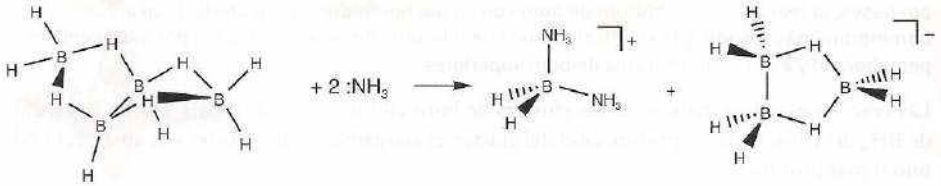


Figura 12.12 Relaciones estructurales entre *closo*-, *nido*- y *aracno*-boranos, y boranos heteroatómicos. Las líneas diagonales relacionan especies que tienen el mismo número de electrones de esqueleto. Se omitieron todos los átomos de hidrógeno a excepción de los que como B—H forman parte del esqueleto y las cargas. El átomo en color azul se elimina primero y después el átomo en color rojo. (Basada en R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 1976, **9**, 446.)

Las reacciones de ruptura promovidas por una base de Lewis ya fueron abordadas en la sección 12.3 al referirnos al caso del diborano. Con el borano superior B_4H_{10}, de estructura más prominente y compleja, esta ruptura puede escindir algunos enlaces BHB, lo cual lleva a una fragmentación parcial del cluster:



La desprotonación, más que una ruptura, ocurre fácilmente con el borano superior $B_{10}H_{14}$:

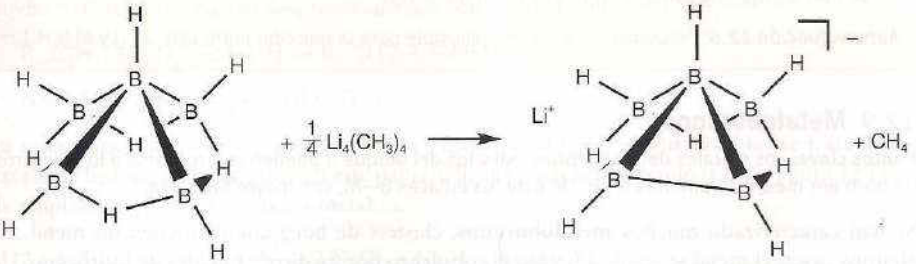
$$B_{10}H_{14} + N(CH_3)_3 \rightarrow [HN(CH_3)_3]^+[B_{10}H_{13}]^-$$

La estructura del producto aniónico indica que la desprotonación tiene lugar en un puente B—H—B 3*c*,2*e*, dejando sin cambio el conteo de electrones en el cluster de boro. Esta desprotonación de un enlace B—H—B 3*c*,2*e* para dar un enlace 2*c*,2*e* procede sin mayores perturbaciones al enlace.

La acidez de Brønsted de los hidruros de boro aumenta aproximadamente con el tamaño:

$$B_4H_{10} < B_5H_9 < B_{10}H_{14}$$

Esta tendencia se correlaciona con la mayor delocalización de la carga en los clusters más grandes, de manera muy parecida a como la delocalización explica la mayor acidez del fenol en comparación con el metanol. La variación en la acidez se ilustra por el hecho de que —como se muestra arriba— la base débil trimetilamina es capaz de desprotonar al decaborano(10), pero para hacer lo mismo con el B_5H_9 se requiere metil litio, una base mucho más fuerte:



El carácter hidrúrico es más característico de borohidruros aniónicos pequeños. Como ejemplo, mientras que BH fácilmente cede un ion hidruro en la reacción

$$BH_4^- + H^+ \rightarrow \tfrac{1}{2}B_2H_6 + H_2$$

el ion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ sobrevive incluso en una solución fuertemente ácida. De hecho, puede ser cristalizada la sal de hidronio $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$.

La reacción de construcción de clusters entre un borano y un borohidruro proporciona una ruta conveniente para iones borohidruro superiores:

$$5\ K[B_9H_{14}] + 2\ B_5H_9 \xrightarrow{\text{poliéter, 85° C}} 5\ K[B_{11}H_{14}] + 9\ H_2$$

Reacciones similares son utilizadas para preparar otros borohidruros, como $B_{10}H_{10}^{2-}$. Este tipo de reacción se ha usado para sintetizar una amplia variedad de borohidruros polinucleares. La espectroscopia de NMR de boro-11 revela que el esqueleto de boro en $B_{11}H_{14}^-$ consiste de un icosaedro al que le hace falta un vértice (figura 12.13).

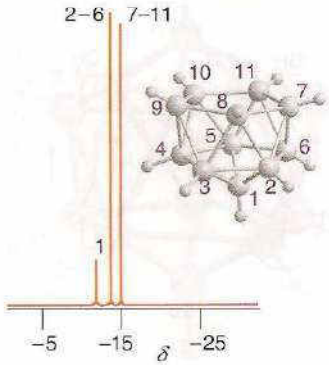
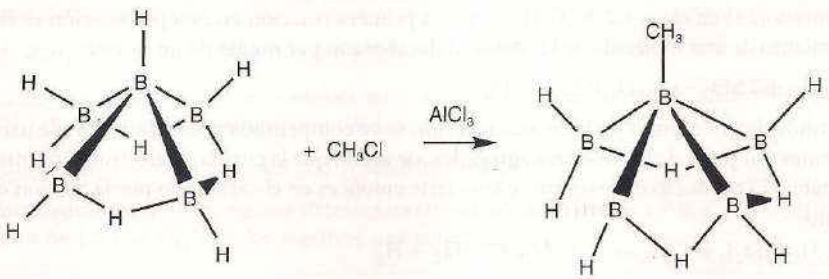
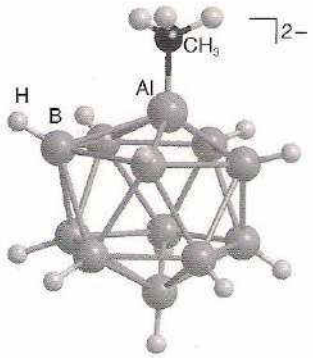


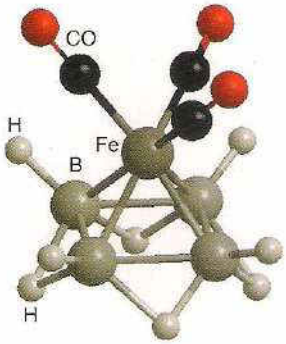
Figura 12.13 Espectro de RMN de ^{11}B desacoplado de protón del $B_{11}H_{14}^-$. La estructura *nido* (un icosaedro truncado) queda revelada por un patrón 1:5:5.

La **sustitución electrofílica** de H^+ proporciona una ruta para las especies alquiladas y halogenadas. Al igual que con las reacciones Friedel-Crafts, la sustitución electrofílica de H está catalizada por un ácido de Lewis, como el cloruro de aluminio, y el reemplazo tiene lugar por lo general en la porción cerrada de los clusters de boro:

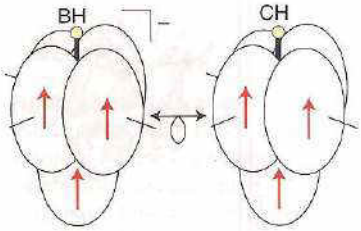




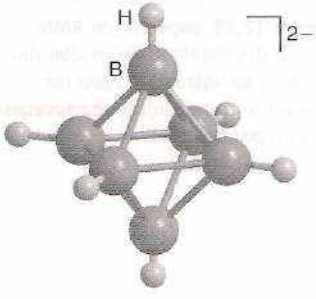
24 *closo*-$[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$



25 $[Fe(CO)_3B_4H_8]$



26



27 *closo*-$[B_5H_6]^{2-}$

Ejemplo 12.6 Proposición de una estructura para un cluster de boro como producto de una reacción

Proponga una estructura para el producto de la reacción entre $B_{10}H_{14}$ y $LiBH_4$ en un poliéter como disolvente a reflujo (P. e. = 162° C).

Respuesta La predicción del posible resultado para las reacciones de un cluster de boro es difícil, porque a menudo varios productos alternos resultan ser opciones plausibles, y el resultado real con frecuencia es sensible a las condiciones de reacción. En el presente caso notamos que un borano ácido, $B_{10}H_{14}$, se hace reaccionar con el anión hidrúrico BH_4^- en condiciones más bien vigorosas. Por consiguiente, podríamos esperar la evolución del hidrógeno:

$$B_{10}H_{14} + Li[BH_4] \xrightarrow{\text{éter, } R_2O} Li[B_{10}H_{13}] + R_2OBH_3 + H_2$$

Este conjunto de productos sugiere la posibilidad de una condensación adicional del complejo neutro del BH_3 con éter con $B_{10}H_{13}^-$ para dar un borohidruro más grande. De hecho, esto es lo que se observa bajo estas condiciones:

$$Li[B_{10}H_{13}] + R_2OBH_3 \rightarrow Li[B_{11}H_{13}] + H_2 + R_2O$$

Sucede que en presencia de $LiBH_4$ en exceso, la construcción del cluster continúa para dar el anión icosaédrico $B_{12}H_{14}^{2-}$, muy estable:

$$Li[\textit{nido}\text{-}B_{11}H_{14}] + Li[BH_4] \rightarrow Li_2[\textit{closo}\text{-}B_{12}H_{12}] + 3\ H_2$$

Autoevaluación 12.6 Proponga un producto plausible para la reacción entre $Li[B_{10}H_{13}]$ y $Al_2[CH_3]_6$.

12.9 Metaloboranos

Puntos clave: Los metales del grupo principal y los del bloque *d* pueden incorporarse a los hidruros de boro por medio de puentes B—H—M o de los enlaces B—M, con mayor fortaleza.

Se han caracterizado muchos **metaloboranos**, clusters de boro que contienen un metal. En algunos casos, el metal se añade a un ion borohidruro por medio de puentes de hidrógeno. Un grupo de metaloboranos más común y por lo general más resistente tiene enlaces metal-boro directos. Un ejemplo de un metaloborano del grupo principal con un esqueleto icosaédrico es *closo*-$[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$ (**24**); éste se prepara por interacción de los hidrógenos ácidos en $Na_2[B_{11}H_{13}]$ con trimetilaluminio:

$$2\ [B_{11}H_{13}]^{2-} + Al_2(CH_3)_6 \xrightarrow{\Delta} 2\ [B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-} + 4\ CH_4$$

Cuando se calienta B_5H_9 con $Fe(CO)_5$, se forma un análogo metalado del pentaborano (**25**).

12.10 Carboranos

Puntos clave: Cuando se introduce C—H en vez de B—H en un hidruro de boro poliédrico, la carga de los carboranos resultantes es una unidad más positiva; a su vez, los aniones carborano son precursores útiles de compuestos organometálicos que contienen boro.

Estructuras muy relacionadas con las de los boranos poliédricos y los borohidruros son la de los **carboranos** (de manera más formal, *carbaboranos*), una gran amplia de clusters que contienen tanto átomos de B como de C. Ahora comenzamos a ver la generalidad completa de las reglas de Wade para el conteo de electrones, ya que BH^- es isoelectrónico e isolobal con CH (**26**), y podemos esperar que los borohidruros poliédricos y los carboranos estén relacionados. Por consiguiente, un análogo de $B_6H_6^{2-}$ (**27**) es el carborano neutro $B_4C_2H_6$ (**28**).

Una puerta de entrada al interesante y diverso mundo de los carboranos es la conversión de decaborano(14) en *closo*-1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ (**29**). La primera reacción en esta preparación es el desplazamiento de una molécula de H_2 desde el decaborano por medio de un tioéter:

$$B_{10}H_{14} + 2\ SEt_2 \rightarrow B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + H_2$$

La pérdida de dos átomos de H en esta reacción se ve compensada por la donación de pares de electrones por parte de los tioéteres agregados, de modo que la cuenta de electrones permanece inmutable. El producto de reacción se convierte entonces en el carborano por la adición de un alquino:

$$B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + C_2H_2 \rightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2\ SEt_2 + H_2$$

Los cuatro electrones π del acetileno desplazan dos moléculas del tioéter (dos donadores de dos electrones) y una molécula de H_2 (que sale con dos electrones adicionales). La pérdida neta de dos electrones se correlaciona con el cambio en la estructura del material de inicio que es *nido* para generar un producto *closo*. Los átomos de C se encuentran en posiciones adyacentes (1,2), reflejando con ello su origen a partir del acetileno. Este *closo*-carborano sobrevive en el aire y puede calentarse sin descomposición. A 500° C en una atmósfera inerte experimenta isomerización a 1,7-$B_{10}C_2H_{12}$ (**30**), que a su vez se isomeriza a 700° C al isómero 1, 12-. (**31**).

Los átomos de H unidos al carbono en el *closo*-$B_{10}C_2H_{12}$ son muy poco ácidos, de modo que es posible litiarlos con butilitio:

$$B_{10}C_2H_{12} + 2\ LiC_4H_9 \rightarrow B_{10}C_2H_2Li_2 + 2\ C_4H_{10}$$

Estos dilitiocarboranos son buenos nucleófilos y experimentan muchas de las reacciones características de los reactivos organolitiados (sección 10.12). En consecuencia, puede sintetizarse una amplia gama de derivados carboránicos. Por ejemplo, la reacción con CO_2 da un ácido dicarboxílico carboránico:

$$B_{10}C_2H_{10}Li_2 \xrightarrow{(1)\ 2\ CO_2;\ (2)\ 2\ H_2O} B_{10}C_2H_{10}(COOH)_2$$

De manera similar, el I_2 genera el diyodocarborano y el NOCl da $B_{10}C_2H_{10}(NO)_2$.

Aunque el 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ es muy estable, el cluster puede ser fragmentado parcialmente en medio básico fuerte y luego desprotonado con NaH para dar *nido*-$B_9C_2H_{11}^{2-}$:

$$B_{10}C_2H_{12} + EtO^- + 2\ EtOH \rightarrow B_9C_2H_{50} + B(OEt)_3 + H_2$$

$$Na[B_9C_2H_{12}] + NaH \rightarrow Na[B_9C_2H_{11}] + H_2$$

La importancia de estas reacciones radica en que *nido*-$B_9C_2H_{11}^{2-}$ (figura 12.14a) se trata de un excelente ligante, asemejándose en este papel al ligante ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$; figura 12.14b), de amplio uso en química organometálica:

$$2\ Na_2[B_9C_2H_{11}] + FeCl_2 \xrightarrow{THF} 2\ NaCl_2 + Na_2[Fe(B_9C_2H_{11})_2]$$

$$2\ Na[C_5H_5] + FeCl_2 \xrightarrow{THF} 2\ NaCl + Fe(C_5H_5)_2$$

Aunque no entraremos en detalles sobre su síntesis, existe una extensa gama de carboranos metalocoordinados que pueden ser preparados. Un rasgo notable es la facilidad de formación de compuestos tipo sandwich de varios "pisos" que contienen ligantes carborano, como (**32**) y (**33**). El ligante altamente negativo $B_3C_2H_5^{4-}$ tiende mucho más a formar compuestos tipo sandwich apilados que el menos negativo y, por tanto, más pobre donador $C_5H_5^-$.

Ejemplo 12.7 Planeación de la síntesis de un derivado de un carborano

Plantee ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis de 1,2-$B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_3)_2$ comenzando con decaborano(10) y los reactivos que usted elija.

Respuesta La unión de sustituyentes a los átomos de C en 1,2-*closo*-$B_{10}C_2H_{12}$ se lleva a cabo más fácilmente usando el derivado dilitiado $B_{10}C_2H_{10}Li_2$. Así pues, primero se prepara 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ a partir de decaborano:

$$B_{10}H_{14} + 2\ SR_2 \rightarrow B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + H_2$$
$$B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + C_2H_2 \rightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2\ SR_2$$

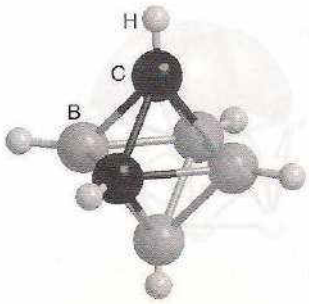
Luego el producto es litiado con una base de alquil litio, abstrayéndose entonces gracias a la acción del carbanión alquilo los átomos de hidrógeno ligeramente ácidos del $B_{10}C_2H_{12}$ para ser reemplazados por el Li^+:

$$B_{10}C_2H_{12} + 2\ LiC_4H_9 \rightarrow B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2\ C_4H_{10}$$

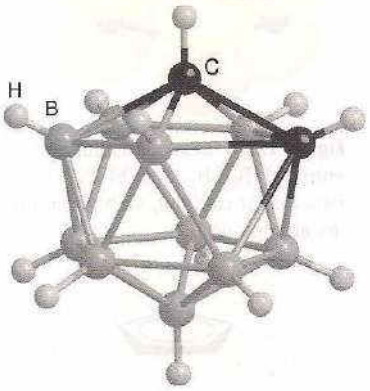
El carborano resultante se usa después para efectuar un desplazamiento nucleofílico sobre $Si(CH_3)_3Cl$, dando con ello el producto deseado:

$$B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2\ Si(CH_3)_3Cl \rightarrow B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_3)_2 + 2\ LiCl$$

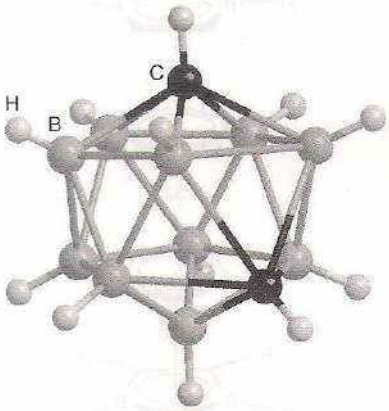
Autoevaluación 12.7 Proponga una síntesis para el precursor de polímeros 1,7-$B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_2Cl)_2$ a partir de 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ y de los reactivos que usted proponga.



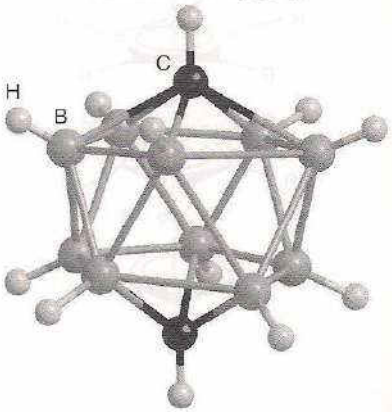
28 *closo*-1,2-$B_4C_2H_6$



29 *closo*-1,2-$B_{10}C_2H_{12}$



30 *closo*-1,7-$B_{10}C_2H_{12}$



31 *closo*-1,12-$B_{10}C_2H_{12}$

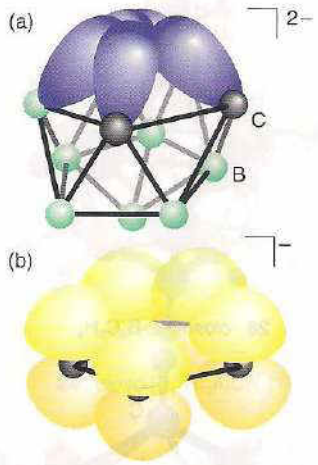
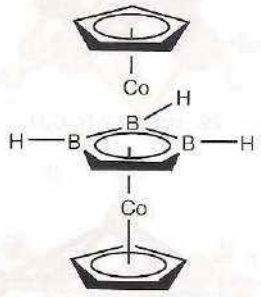
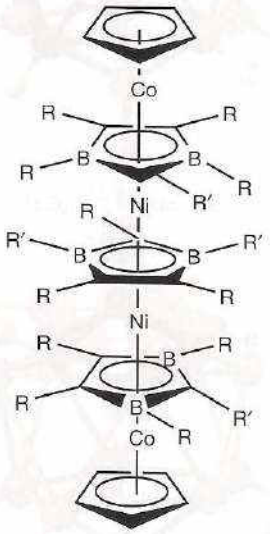


Figura 12.14 Relación isolobal entre (a) $[B_9C_2H_{11}]^{2-}$ y (b) $[C_5H_5]^-$. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de H.



32



33

Compuestos del aluminio al talio

Los elementos aluminio, galio, indio y talio son metales con muchas similitudes en sus propiedades químicas. Al igual que el boro, forman compuestos deficientes en electrones que actúan como ácidos de Lewis.

12.11 Hidruros de aluminio y galio

Puntos clave: $LiAlH_4$ y $LiGaH_4$ son precursores útiles de complejos de MH_3L_2; el $LiHIH_4$ también se utiliza como fuente de iones H^- en la preparación de hidruros metaloides, como SiH_4. Los hidruros de alquilaluminio se usan para acoplar alquenos.

El hidruro de aluminio, AlH_3, es un sólido que se considera más como salino, de manera similar a los hidruros de los metales del bloque *s*. A diferencia del CaH_2 y NaH, que son más fáciles de adquirir comercialmente, el AlH_3 tiene pocas aplicaciones en el laboratorio. Los hidruros de alquilaluminio, por ejemplo $Al_2(C_2H_5)_4H_2$, son compuestos moleculares bien conocidos y contienen enlaces Al—H—Al 3c,2*e* (sección 2.11). Los hidruros de este tipo se usan para acoplar alquenos, siendo el paso inicial la adición de la entidad AlH al doble enlace C=C, como en la hidroboración (sección 12.3).[3] El Ga_2H_6 puro se ha preparado apenas en épocas recientes, pero sus derivados se conocen desde hace algún tiempo. Los hidruros de indio y talio son muy inestables.

La metátesis de los halogenuros correspondientes con LiH genera tetrahidroaluminato de litio, $LiAlH_4$, o el tetrahidrogalato análogo, $LiGaH_4$:

$$4\ LiH + ECl_3 \xrightarrow{\Delta,\ éter} LiEH_4 + 3\ LiCl \qquad (E = Al, Ga)$$

La reacción directa entre litio, aluminio e hidrógeno conduce a la formación de $LiAlH_4$ o de Li_3AlH_6 según las condiciones la reacción. Debe hacerse notar su analogía formal con los complejos de halogenuro como $AlCl_4^-$ y AlF_6^{3-}.

Los iones AlH_4^- y GaH_4^- son tetraédricos, y son mucho más hidrúricos que BH_4^-. Esta última propiedad es compatible con la electronegatividad más alta del boro en comparación con el aluminio y el galio. Por ejemplo, el $NaAlH_4$ reacciona violentamente con agua, y en contraste, como vimos, las soluciones acuosas básicas de $NaBH_4$ son útiles en la química sintética. También son agentes reductores mucho más fuertes; el $LiAlH_4$ está disponible comercialmente y se emplea a menudo como una enérgica fuente de hidruros y como agente reductor. Con los halogenuros de muchos elementos no metálicos, el AlH_4^- sirve como fuente de hidruros en reacciones de metátesis, como la reacción del tetrahidroaluminato de litio con tetracloruro de silicio en solución de tetrahidrofurano para producir silano (recuérdese la sección 8.9):

$$LiAlH_4 + SiCl_4 \xrightarrow{THF} LiAlCl_4 + SiH_4$$

La regla general en este importante tipo de reacción es que H^- migra del elemento de menor electronegatividad (Al en el ejemplo) al elemento de mayor electronegatividad (Si).

Bajo condiciones de protólisis controlada, tanto AlH_4^- como GaH_4^- llevan a complejos de hidruro de aluminio o de galio:

$$LiEH_4 + [(CH_3)_3NH]Cl \rightarrow (CH_3)_3N{-}EH_3 + LiCl + H_2 \qquad (E = Al, Ga)$$

En un marcado contraste con los complejos de BH_3, estos complejos adicionarán una segunda molécula de la base para formar complejos pentacoordinados de hidruro de aluminio o de galio:

$$(CH_3)_3N{-}EH_3 + N(CH_3)_3 \rightarrow ((CH_3)_3N)_2EH_3 \qquad (E = Al, Ga)$$

Este comportamiento es consistente con la tendencia para elementos del periodo 3 y mayores del bloque *p* para formar compuestos hipervalentes pentacoordinados y hexacoordinados (sección 2.1).

12.12 Halogenuros

Todos los elementos forman trihalogenuros con el metal en su estado de oxidación +3; sin embargo, como esperamos del efecto del par inerte, el estado de oxidación +1 se vuelve más común al descender en el grupo y el Tl forma monohalogenuros estables.

[3] *N. del R. T.*: Debe mencionarse aquí al hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H, iBu_2AlH), que se encuentra disponible comercialmente. Se trata éste de un importante reductor de enlaces múltiples carbono-carbono y carbono-heteroátomo muy utilizado por los químicos orgánicos sintéticos.

(a) Trihalogenuros

Puntos clave: El aluminio, el galio y el indio favorecen el estado de oxidación +3 y sus trihalogenuros son ácidos de Lewis.

Aunque la reacción directa de aluminio, galio o indio con un halógeno da un halogenuro, estos metales electropositivos también reaccionan con HCl o HBr gaseosos, y esta última es usualmente una ruta más conveniente:

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(g) \xrightarrow{100^\circ\,C} 2\,AlCl_3(s) + 3\,H_2(g)$$

Como el ion F^- es demasiado pequeño, los trifluoruros son sólidos iónicos mecánicamente duros que tienen puntos de fusión y entalpías de sublimación mucho más altos que los otros halogenuros. Sus altas entalpías de red también dan como resultado una solubilidad muy limitada en la mayoría de los disolventes y no actúan como ácidos de Lewis para moléculas simples donadoras. Sin embargo, a pesar de su baja reactividad hacia la mayoría de los donadores, AlF_3 y GaF_3 forman sales del tipo Na_3AlF_6 (criolita) y Na_3GaF_6, que contienen los iones complejos $[MF_6]^{3-}$ octaédricos. La criolita se forma de manera natural; la criolita sintética fundida se usa como disolvente para la bauxita en la extracción industrial del aluminio.

Los trihalogenuros más pesados de aluminio, galio e indio son solubles en una amplia variedad de disolventes polares y resultan excelentes ácidos de Lewis. El monómero MX_3 plano trigonal se presenta sólo a elevadas temperaturas en la fase gaseosa; de otra manera, existen como dímeros M_2X_6 en fase vapor, en solución y en los sólidos volátiles. Una excepción es el $AlCl_3$, que tiene una estructura en capas hexacoordinada en la fase sólida que se convierte en dímeros moleculares tetracoordinados en su punto de fusión. La deficiencia electrónica de los trihalogenuros monoméricos se elimina hasta cierto grado gracias a la formación de los dímeros, en los cuales se forma un enlace M—X con un par de electrones no compartido del halógeno que coordina al metal (véase el capítulo 4, estructura (17)) y produce un arreglo tetraédrico de átomos de halógeno alrededor de cada átomo de M.

Las acideces de Lewis de los halogenuros reflejan la dureza química relativa de los elementos del grupo 13. En consecuencia, las acideces de Lewis de los halogenuros se debilitan hacia una base de Lewis dura (como el acetato de etilo, que es duro debido a sus átomos de O donadores) conforme aumenta la blandura del elemento aceptor, de modo que dichas acideces se ubican en el orden:

$$BCl_3 > AlCl_3 > GaCl_3$$

En contraste, hacia una base de Lewis blanda (como el dimetilsulfano, Me_2S, que es blando debido a su átomo de S), las acideces de Lewis se fortalecen a medida que aumenta la blandura del elemento aceptor:

$$GaX_3 > AlX_3 > BX_3 \qquad (X = Cl \text{ o } Br)$$

El tricloruro de aluminio es un útil material de partida para la síntesis de otros compuestos de aluminio:

$$AlCl_3(sol) + 3\,LiR(sol) \rightarrow AlR_3(sol) + 3\,LiCl(s)$$

Esta reacción es un ejemplo de **transhalogenación**, que resulta importante en la preparación de compuestos organometálicos del grupo principal. En las reacciones de transhalogenación, el halogenuro formado es el del elemento más electronegativo y la alta entalpía de red de este compuesto puede considerarse como la "fuerza impulsora" de la reacción. La principal aplicación industrial del $AlCl_3$ es como catalizador en las reacciones de Friedel-Crafts en síntesis orgánicas.

Los trihalogenuros de talio son mucho menos estables que los de sus congéneres más ligeros. Una trampa para los incautos es que el triyoduro de talio es un compuesto de Tl(I) en vez de Tl(III), ya que contiene el ion I_3^-, no el I^-. Esto se confirma al considerar los potenciales estándar, los cuales indican que el Tl(III) es reducido rápidamente a Tl(I) por acción del yoduro:

$$Tl^{3+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Tl^+(ac) \qquad E^\ominus = +1.26\ V$$

$$I_3^-(ac) + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-(ac) \qquad E^\ominus = +0.55\ V$$

Sin embargo, en exceso de yoduro, el Tl(III) se estabiliza gracias a la formación de un complejo:

$$TlI_3(s) + I^-(ac) \rightarrow TlI_4^-(ac)$$

De acuerdo con la tendencia general hacia números de coordinación más altos para los elementos del bloque *p* más pesados, los halogenuros de aluminio y sus congéneres más pesados pueden tomar más de una base de Lewis y volverse hipervalentes:

$$AlCl_3 + N(CH_3)_3 \rightarrow Cl_3AlN(CH_3)_3$$

$$Cl_3AlN(CH_3)_3 + N(CH_3)_3 \rightarrow Cl_3Al(N(CH_3)_3)_2$$

(b) Halogenuros en estado de oxidación bajo

Punto clave: El estado de oxidación +1 se vuelve progresivamente más estable a partir del aluminio al talio.

El estado de oxidación M(I) aumenta en estabilidad hacia abajo en el grupo debido al efecto de par inerte. Todos los compuestos de AlX, el GaF y el InF son especies gaseosas inestables que se desproporcionan en la fase sólida:

$$3\ AlX(s) \rightarrow 2\ Al(s) + AlX_3(s)$$

Los otros monohalogenuros de galio, indio y talio son más estables. Los monohalogenuros de galio se forman haciendo reaccionar GaX_3 con el metal en una proporción 1:2:

$$GaX_3(s) + 2\ Ga(s) \rightarrow 3\ GaX(s) \qquad (X = Cl, Br\ o\ I)$$

La estabilidad aumenta del cloruro al yoduro. La estabilidad del estado de oxidación +1 aumenta debido a la formación de complejos como $Ga[AlX_4]$. El aparentemente divalente $GaCl_2$ puede prepararse calentando GaX_3 con metal de galio en una proporción 2:1:

$$2\ GaX_3 + Ga \xrightarrow{\Delta} 3\ GaX_2 \qquad (X = Cl, Br\ o\ I)$$

La fórmula $GaCl_2$ es engañosa, ya que este sólido y la mayoría de las otras sales, en apariencia divalentes, no contienen Ga(II); más bien son compuestos con estado de oxidación mixto que contienen Ga(I) y Ga(III). Los compuestos de halógeno en estado de oxidación mixto también se conocen para los metales más pesados, como $InCl_2$ y $TlBr_2$. La presencia de iones M^{3+} se revela por la existencia de complejos de MX_4^- en estas sales con distancias M—X cortas, y la presencia de iones M^+ se pone de manifiesto por una separación más larga y menos regular de los iones halogenuro. En realidad, existe sólo una delgada línea entre la formación de un compuesto iónico en estado de oxidación mixto y la formación de un compuesto que contiene enlaces M—M. Por ejemplo, cuando se mezcla $GaCl_2$ con una solución de $[N(CH_3)_4]Cl$ en un disolvente no acuoso, se genera el compuesto, $[N(CH_3)_4]_2[Cl_3Ga—GaCl_3]$, en el cual el anión tiene una estructura parecida a la del etano con un enlace Ga—Ga.

Los monohalogenuros de indio se preparan por interacción directa de los elementos o al calentar el metal con HgX_2. La estabilidad aumenta del cloruro al yoduro y es promovida por la formación de complejos como $In[AlX_4]$.

Los halogenuros de galio(I) y de indio(I) se desproporcionan cuando son disueltos en agua:

$$3\ MX(s) \rightarrow 2\ M(s) + M^{3+}(ac) + 3\ X^-(ac) \qquad (M = Ga, In;\ X = Cl, Br, I)$$

En contraste con otros elementos del grupo, el Tl(I) es el estado de oxidación más estable de los halogenuros. El talio(I) es estable respecto a la desproporción en agua, ya que el Tl^{3+} resulta difícil de alcanzar. Los halogenuros de talio(I) se preparan mediante la acción de HX sobre una solución acidificada de una sal soluble de Tl(I). El fluoruro de talio(I) posee una estructura tipo de sal gema distorsionada (sección 3.9), mientras que el TlCl y el TlBr poseen la estructura de cloruro de cesio (sección 3.9). El TlI amarillo tiene una estructura en capas ortorrómbica pero, cuando se aplica presión, se convierte en TlI rojo con una estructura de cloruro de cesio. El yoduro de talio(I) se usa en tubos fotomultiplicadores para detectar radiación ionizante.

Se conocen otros halogenuros de talio en estado de oxidación bajo: el TlX_2 es en realidad $Tl^I[Tl^{III}_3\ X_4]$ y Tl_2X_3 es $Tl^I_3[Tl^{III}X_6]$.

Ejemplo 12.8 Proposición de reacciones de los halogenuros del grupo 13

Proponga ecuaciones químicas (o indique si no hay reacción alguna) para reacciones entre: (a) $AlCl_3$ y $(C_2H_5)_3NGaCl_3$ en tolueno, (b) $(C_2H_5)_3NGaCl_3$ y GaF_3 en tolueno, y (c) TlCl y NaI en agua.

Respuesta (a) Al(III) es un ácido de Lewis más fuerte y duro que Ga(III); por lo tanto, puede esperarse la siguiente reacción:

$$AlCl_3 + (C_2H_5)_3NGaCl_3 \rightarrow (C_2H_5)_3NAlCl_3 + GaCl_3$$

(b) No hay reacción debido a que el GaF3 tiene una entalpía de red muy alta y, por consiguiente, no es un buen ácido de Lewis. (c) el Tl(I) es blando y blando lineodivisional, de modo que se combina con el ion I^- más blando más que con el Cl^-:

$$TlCl(s) + NaI(ac) \rightarrow TlI(s) + NaCl(ac)$$

Al igual que los halogenuros de plata, los de Tl(I) tienen poca solubilidad en agua, de modo que la reacción probablemente se llevará a cabo con gran lentitud.

Autoevaluación 12.8 Proponga la ecuación química (o indique si no hay reacción alguna) para las reacciones entre (a) $(CH_3)_2SAlCl_3$ y $GaBr_3$ y (b) TlCl y formaldehído (HCHO) en solución acuosa ácida. (Ayuda: el formaldehído se oxida con facilidad a CO_2 y H^+.) Fundamente sus respuestas.

12.13 Compuestos oxo

Puntos clave: El aluminio y el galio constituyen formas α y β de sus óxidos en las que los elementos se encuentran en su estado de oxidación +3; por su parte, el talio forma un óxido, en el cual se halla con un estado de oxidación +1, y un peróxido.

La forma más estable del Al_2O_3, la α-alúmina, es un material muy duro y refractario. En su forma mineral se le conoce como *corindón* y como piedra preciosa constituye el *zafiro*, el *rubí*, la *esmeralda* o la *amatista*, lo cual depende de las impurezas del ion metal. El azul del zafiro surge de una transición de transferencia de carga de las impurezas de iones Fe^{2+} a Ti^{4+} (sección 19.3). El rubí es α-alúmina en la cual una pequeña fracción de los iones Al^{3+} son reemplazados por Cr^{3+}. La estructura de la α-alúmina y de la galia, Ga_2O_3, consiste en un arreglo hcp de iones O^{2-} con los iones metálicos ocupando dos tercios de los huecos octaédricos en un arreglo ordenado.

La deshidratación del hidróxido de aluminio a temperaturas por debajo de 900° C lleva a la formación de γ-alúmina, que es una forma policristalina metaestable con una estructura de espinela defectuosa (sección 3.9b) y un área superficial muy grande. Debido en parte a sus sitios superficiales ácidos y básicos, este material se usa como fase sólida en cromatografía, como catalizador heterogéneo y como soporte de catalizadores (sección 25.11).

Las formas α y γ de Ga_2O_3 tienen las mismas estructuras que sus análogos de aluminio. La forma metaestable es β-Ga_2O_3, que posee una estructura ccp con los iones Ga(III) en sitios octaédricos y tetraédricos distorsionados. Por consiguiente, la mitad de los iones Ga(III) son tetracoordinados a pesar de su radio grande (comparado con Al(III)). Esta coordinación puede deberse al efecto de la capa de electrones $3d^{10}$ llena, como se destacó antes. El indio y el talio forman In_2O_3. El talio también forma el óxido y el peróxido de Tl(I), Tl_2O y Tl_2O_2, respectivamente.

12.14 Sales de oxoácidos

Puntos clave: Todos los elementos forman una serie de sales llamadas alumbres.

Las oxosales más importantes del grupo 13 son los *alumbres*, $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, donde M es un catión univalente como Na^+, K^+, Rb^+, Tl^+ o NH_4^+. El galio y el indio también pueden formar series análogas de sales de este tipo, lo cual no ocurre con el boro y el talio debido a su tamaño pequeño y grande, respectivamente. Los alumbres pueden considerarse sales dobles que contienen el catión trivalente hidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Las moléculas de agua remanentes forman enlaces de hidrógeno entre los cationes y los iones sulfato. El mineral *alumbre*, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, del cual el aluminio toma su nombre, es el único mineral de este elemento que es común y soluble en agua. Se le ha utilizado desde épocas antiguas como "mordiente" para fijar tintes en los textiles. El término *alumbre* es muy utilizado para describir otros compuestos con la fórmula general $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, donde M^{III} es a menudo un ion metálico del bloque *d*, como $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, alumbre férrico.

12.15 Sulfuros

Punto clave: El galio, el indio y el talio forman muchos sulfuros con una amplia gama de estructuras.

El único sulfuro de aluminio es Al_2S_3, que se prepara por reacción directa de los elementos a temperaturas elevadas:

$$2\,Al(s) + 3\,S(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2S_3(s)$$

Éste es rápidamente hidrolizado en solución acuosa:

$$Al_2S_3(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Al(OH)_3(ac) + 3\,H_2S(g)$$

El sulfuro de aluminio se presenta en las formas α, β y γ. Las estructuras de las formas α y β están basadas en la estructura de la wurtzita (sección 3.9): en el α-Al_2S_3 los iones S^{2-} son hexagonales compactos y los iones Al^{3+} ocupan dos tercios de los sitios tetraédricos de una manera ordenada; en el β-Al_2S_3 el ion Al^{3+} ocupa al azar dos tercios de los sitios tetraédricos. La forma γ adopta la misma estructura de γ-Al_2O_3.

Los sulfuros de galio, indio y talio son más numerosos y variados que los del aluminio y adoptan muchos tipos estructurales diferentes. En la tabla 12.5 se dan algunos ejemplos. Muchos de los sulfuros son semiconductores, fotoconductores o emisores de luz y se usan en dispositivos electrónicos.

12.16 Compuestos con elementos del grupo 15

Punto clave: El aluminio, el galio y el indio reaccionan con fósforo, arsénico y antimonio para formar materiales que actúan como semiconductores.

Los compuestos formados entre los elementos de los grupos 13 y 15 (el grupo nitrógeno) resultan importantes desde el punto de vista comercial y tecnológico, ya que son isoelectrónicos con el silicio y el germanio, pudiendo actuar como semiconductores (secciones 14.4 y 23.18). Los nitruros adoptan una estructura tipo wurtzita y todos los fosfuros, arsenuros y antimonuros adoptan una estructura tipo blenda de zinc (esfalerita) (sección 3.9). Todos los compuestos binarios del grupo 13/15 pueden prepararse mediante reacción directa de los elementos a temperatura y presión altas.

$$Ga(s) + As(s) \rightarrow GaAs(s)$$

El semiconductor del grupo 13/15 (antes, y aun en ocasiones, grupo III/V) más empleado es el arsenuro de galio, GaAs, que se usa para fabricar dispositivos como circuitos integrados, diodos emisores de luz y diodos láser. Su brecha entre bandas es similar a la del silicio y más grande que las de otros compuestos del grupo 13/15 (tabla 12.6). El arsenuro de galio es superior al silicio en tales aplicaciones porque tiene una movilidad electrónica más alta, permitiéndole funcionar a frecuencias por arriba de los 250 GHz. Los dispositivos de GaAs también generan menos ruido electrónico que los dispositivos de silicio. Una desventaja de los semiconductores del grupo 13/15 es que los compuestos en presencia de aire húmedo se descomponen, y por ende deben mantenerse en una atmósfera inerte, por lo general nitrógeno, o deben de encapsularse por completo.

Tabla 12.5 Algunos sulfuros de galio, indio y talio

Sulfuro	Estructura
GaS	Estructura en capas con enlaces Ga—Ga
α-Ga_2S_3	Estructura tipo wurtzita defectuosa (hexagonal)
γ-Ga_2S_3	Estructura tipo esfalerita defectuosa (cúbica)
InS	Estructura en capas con enlaces In—In
β-In_2S_3	Espinela defectuosa (como γ-Al_2O_3)
TlS	Cadenas de tetraedros $Tl^{III}S_4$ que comparten aristas
Tl_4S_3	Cadenas de tetraedros de $[Tl^{III}S_4]$ y $Tl^{I}[Tl^{III}S_3]$

Compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos más importantes de los elementos del grupo 13 son los de boro y aluminio. Los compuestos de organoboro suelen tratarse como compuestos organometálicos,[4] aun cuando el boro no es un metal.

12.17 Organoboranos

Puntos clave: Los organoboranos son ácidos de Lewis deficientes en electrones; el tetrafenilborato es un ion importante.

Los organoboranos del tipo BR_3 pueden prepararse mediante la hidroboración de un alqueno con diborano.

$$B_2H_6 + 6\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow 2\ B(CH_2CH_3)_3$$

De manera alternativa, pueden producirse a partir de un reactivo de Grignard (Sección 11.10):

$$(C_2H_5)_2O{:}BF_3 + 3\ RMgX \rightarrow BR_3 + 3\ MgXF + (C_2H_5)_2O$$

Los alquiloboranos no son hidrolizables pero son pirofóricos. Las especies de arilo son más estables: Todos son monoméricos y planos. Al igual que otros compuestos de boro, las especies organoboradas son deficientes en electrones y, en consecuencia, actúan como ácidos de Lewis y forman aductos con facilidad.

Un anión importante es el ion tetrafenilborato, $[B(C_6H_5)_4]^-$, escrito de manera más común como BPh_4^-; este anión es análogo al ion tetrahidruroborato, BH_4^- (sección 12.3). La sal de sodio puede obtenerse mediante una reacción de adición simple:

$$BPh_3 + NaPh \rightarrow Na^+[BPh_4]^-$$

La sal de sodio es soluble en agua, pero las sales de iones más grandes con una carga de 1+ son insolubles. En consecuencia, el anión es útil como agente precipitante y puede emplearse en el análisis gravimétrico.[5]

12.18 Compuestos de organoaluminio

Puntos clave: El metilaluminio y el etilaluminio son dímeros y los grupos alquilo voluminosos dan como resultado especies monoméricas.

Los compuestos de alquilaluminio pueden prepararse a escala de laboratorio mediante la transmetalación de un compuesto de mercurio:

$$2\ Al + 3\ Hg(CH_3)_2 \rightarrow Al_2(CH_3)_6 + 3\ Hg$$

El trimetilaluminio se prepara de manera comercial por medio de la reacción entre aluminio metálico y clorometano para dar $Al_2Cl_2(CH_3)_4$. Este intermediario se reduce después con sodio y el $Al_2(CH_3)_6$ (**34**) se remueve mediante destilación fraccionaria.

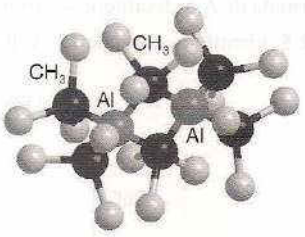
Los dímeros de alquilaluminio son similares en estructura a los halogenuros diméricos análogos (sección 12.12), pero el enlace es diferente. En los halogenuros, los enlaces puente Al—Cl—Al son enlaces 2*c*,2*e*; es decir, cada enlace Al—Cl incluye un par de electrones. En los dímeros de alquilaluminio, los enlaces Al—C—Al son más largos que los enlaces Al—C terminales, lo cual sugiere que son enlaces 3*c*,2*e*, con un par de enlace compartido a través de la unidad Al—C—Al, análogo en cierta forma al enlace en diborano, B_2H_6 (sección 12.3).

El trietilaluminio y los compuestos alquilados superiores se preparan a partir del metal, el alqueno apropiado e hidrógeno gaseoso a temperaturas y presiones elevadas.

$$2\ Al + 3\ H_2 + 6\ CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{60\text{–}110^\circ\ C,\ 10\text{–}20MPa} Al_2(CH_2CH_3)_6$$

Tabla 12.6 Brechas entre bandas a 298 K

	E_g/eV
GaAs	1.35
GaSb	0.67
InAs	0.36
InSb	0.163
Si	1.107



34 $Al_2(CH_3)_6$

[4] *N. del R. T.*: No obstante, ésta no es la perspectiva de una buena parte de la comunidad de los químicos orgánicos.

[5] *N. del R. T.*: Lo que un químico inorgánico define de manera concisa como *organoborano*, para un químico orgánico significa simplemente *borano*. De hecho, para estos compuestos, utilizados de manera vasta en química orgánica sintética (y cuyo estudio le valió un Premio Nobel a Herbert C. Brown), el término de "organoborano" no se usa nunca en esta disciplina.

Esta ruta es relativamente efectiva en costos y, como resultado, los compuestos de alquilaluminio han encontrado muchas aplicaciones comerciales. El trietilaluminio, a menudo escrito como el monómero, $Al(C_2H_5)_3$, es un complejo organometálico de aluminio de gran importancia industrial. Se usa en el catalizador de la polimerización de Ziegler-Natta (sección 25.17).

Los factores estéricos tienen un poderoso efecto en las estructuras de los compuestos de alquilaluminio. Cuando se forman dímeros, los largos enlaces puente débiles se rompen con facilidad. Esta tendencia aumenta con el volumen del ligante. Así, el trifenilaluminio es un dímero, pero el trimesitilaluminio (donde mesitilo es $2,4,6\text{-}(CH_3)_3(C_6H_2-)$ es un monómero.

LECTURAS ADICIONALES

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*, Wiley (1994).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998). Estudio de la química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

N.C. Norman, *Periodicity and the s- and p-block elements*. Oxford University Press (1997). Incluye la cobertura de tendencias y rasgos esenciales de la química del bloque *s*.

R.B. King (ed.), *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Wiley (2005).

C.E. Housecroft, *Boranes and metalloboranes*, Ellis Horwood, Chichester (2005). Introducción a la química de boranos.

EJERCICIOS

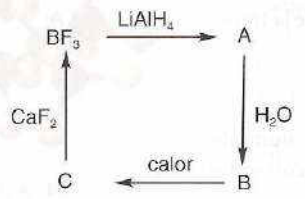
12.1 Plantee una ecuación química balanceada y las condiciones para la recuperación de boro.

12.2 Describa el enlace en (a) BF_3, (b) $AlCl_3$, (c) B_2H_6.

12.3 Arregle las siguientes especies en orden creciente de acidez de Lewis: BF_3, BCl_3, $AlCl_3$. A la luz de este orden, escriba las reacciones químicas balanceadas (o si no hay reacción) para: (a) $BF_3N(CH_3)_3 + BCl_3 \rightarrow$, y (b) $BH_3CO + BBr_3 \rightarrow$.

12.4 El tribromuro de talio (1.11 g) reacciona de manera cuantitativa con 0.257 g de NaBr para formar un producto A. Deduzca la *fórmula de A e identifique al catión y al anión*.

12.5 Identifique compuestos A, B y C:



12.6 ¿Sobrevive el B_2H_6 en aire? Si no, escriba la ecuación para la reacción.

12.7 Usando BCl_3 como materia prima y los reactivos de su elección, plantee una síntesis para el ácido de Lewis tipo agente quelatante $F_2B—C_2H_4—BF_2$.

12.8 Dados $NaBH_4$, un hidrocarburo de su elección, agentes auxiliares y disolventes apropiados, plantee fórmulas y condiciones para la síntesis de: (a) $B(C_2H_5)_3$ y (b) Et_3NBH_3.

12.9 Dibuje la unidad B_{12}, que es tema común de las estructuras de boro. Tome la perspectiva a lo largo del eje C_2.

12.10 ¿Qué hidruro de boro esperaría que fuera más estable térmicamente: B_6H_{10} o B_6H_{12}? Dé una generalización mediante la cual pueda juzgarse la estabilidad térmica de un borano.

12.11 (a) Dé una ecuación química balanceada (incluido el estado de cada reactivo y producto) para la oxidación de pentaborano(9) en aire. (b) Describa las probables desventajas, distintas del costo, para el uso de pentaborano como combustible para un motor de combustión interna.

12.12 (a) A partir de su fórmula, clasifique al $B_{10}H_{14}$ como *closo*, *nido* o *aracno*. (b) Use las reglas de Wade para determinar el número de pares de electrones del esqueleto para el decarborano(14). (c) Verifique, mediante el conteo detallado de electrones de valencia, que el número de electrones de valencia del cluster de $B_{10}H_{14}$ sea igual que el determinado en (b).

12.13 Comenzando con $B_{10}H_{14}$ y otros reactivos de su elección, plantee las ecuaciones para la síntesis de $[Fe(nido\text{-}B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$ y dibuje la estructura de esta especie.

12.14 (a) ¿Cuáles son las similitudes y diferencias en estructura entre el BN en capas y el grafito (sección 13.3)? (b) Contraste su reactividad con Na y Br_2. (c) Sugiera una racionalización para las diferencias en estructura y reactividad.

12.15 Plantee una síntesis para las borazinas (a) $Ph_3N_3B_3Cl_3$ y (b) $Me_3N_3B_3H_3$, comenzando con BCl_3 y otros reactivos que usted elija. Dibuje las estructuras de los productos.

12.16 Plantee las estructuras y los nombres de B_4H_{10}, B_5H_9 y $1,2\text{-}B_{10}C_2H_{12}$.

12.17 Disponga los siguientes hidruros de boro en orden creciente de acidez de Brønsted y dibuje una representación para la probable estructura de la forma desprotonada de una de ellas: B_2H_6, $B_{10}H_{14}$, B_5H_9.

PROBLEMAS

12.1 El borano existe como la molécula B_2H_6 y el trimetilborano como un monómero, $B(CH_3)_3$. Además, las fórmulas moleculares de los compuestos de composiciones intermedias son $B_2H_5(CH_3)$, $B_2H_4(CH_3)_2$, $B_2H_3(CH_3)_3$ y $B_2H_2(CH_3)_4$. Con base en estos hechos, describa las probables estructuras y el enlace en esta última serie.

12.2 La RMN de ^{11}B es una excelente herramienta espectroscópica para inferir las estructuras de los compuestos de boro. Ignorando el acoplamiento $^{11}B—^{11}B$, es posible determinar el número de átomos de H unidos por medio de la multiplicidad de una señal: BH da un doblete, BH_2 un triplete y BH_3 un cuarteto. Los átomos de B en el

lado cerrado de los clusters *nido* y *aracno* por lo general están más protegidos que los de la cara abierta. Asumiendo que no hay acoplamientos B—B o B—H—B, prediga el patrón general de los espectros de RMN de ^{11}B de: (a) BH_3CO, (b) $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ y (c) B_4H_{10}.

12.3 Identifique las afirmaciones incorrectas en la siguiente descripción de la química del grupo 13 y plantee correcciones junto con explicaciones sustentándose en el principio o generalización química aplicable. (a) Todos los elementos del grupo 13 son no metales. (b) El aumento en la dureza química al ir hacia abajo en el grupo se ilustra con la mayor oxofilicidad y fluorofilicidad para los elementos más pesados. (c) La acidez de Lewis aumenta para BX_3 del X = F al Br, lo cual puede explicarse a partir de un enlace Br—B π con mayor fortaleza. (d) Los hidruros de *aracno*-boro tienen un conteo de electrones de esqueleto de $2(n + 3)$ y son más estables que los hidruros de *nido*-boro. (e) En una serie de hidruros de *nido*-boro, la acidez aumenta con el incremento en el tamaño. (f) El nitruro de boro en capas es similar en estructura al grafito y, como tiene una separación más pequeña entre sus orbitales HOMO y LUMO, es un buen conductor eléctrico.

12.4 Use un programa de orbitales moleculares adecuado para calcular las funciones onda y los niveles de energía del *closo*-$[B_6H_6]^{2-}$. A partir de los datos obtenidos, dibuje un diagrama de energía de orbitales moleculares para los orbitales involucrados principalmente en el enlace B—B y trace la forma de los orbitales. ¿Se comparan cualitativamente estos orbitales con la descripción cualitativa realizada para este anión en el presente capítulo? ¿Está el enlace B—H netamente separado del enlace B—B en las funciones onda determinadas por el método teórico de cálculo?

12.5 En su artículo "Covalent and ionic molecules: why are BeF_2 and AlF_3 high melting point solids whereas BF_3 and SiF_4 are gases?" (Moléculas covalentes e iónicas: ¿por qué BeF_2 y AlF_3 son sólidos con un punto de fusión alto, mientras que BF_3 y SiF_4 son gases?) (*J. Chem. Educ.*, 1998, 75, 923), R.J. Gillespie propone un marco para la clasificación del enlace en el BF_3 y en el SiF_4 como predominantemente iónico. Resuma sus argumentos y describa cómo difieren de la perspectiva convencional del enlace en moléculas gaseosas.

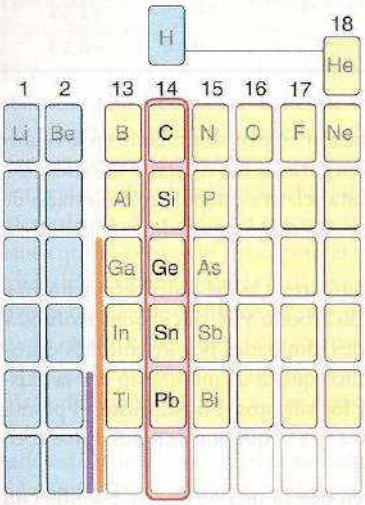
12.6 Los nanotubos de C, N y B fueron sintetizados por C. Colliex y colaboradores (*Science*, 1997, **278**, 653). (a) ¿Cuáles son las propiedades ventajosas de esos nabotubos sobre los análogos de carbono? (b) Delinee el método usado para la preparación de esos compuestos. (c) ¿Cuál es la principal característica estructural de los nanotubos y cómo puede explotarse esto en aplicaciones?

12.7 M. Montiverde analiza la "Pressure dependence of the superconducting temperature of MgB_2" (Dependencia de la presión en la temperatura de superconducción del MgB_2) (*Science*, 2001, **292**, 75). (a) Describa las bases teóricas de las dos teorías que se han postulado para explicar la superconductividad del MgB_2. (b) ¿Cómo varía la T_c del MgB_2 con la presión? ¿Qué idea proporciona esto en la superconductividad?

12.8 Use las referencias en Z. W. Pan, Z. R. Dai y Z. L. Wang (*Science*, 2001, **291**, 1947) como un punto de inicio para escribir una revisión de nanomateriales parecidos a alambre de elementos del grupo 13. Indique cómo se prepararon las nanocintas In_2O_3 y da las dimensiones una nanocinta típica.

Los elementos del grupo 14

13



Se dice que los elementos del grupo 14 son los más importantes, ya que el carbono constituye la base de la vida en la Tierra y el silicio es vital para la estructura física del ambiente natural en forma de rocas. Los elementos de este grupo muestran una gran diversidad en sus propiedades, que van del carbono no metálico a los bien conocidos metales estaño y plomo. Todos los elementos constituyen compuestos binarios con otros elementos; además, el silicio forma una gama diversa de sólidos reticulares. Muchos de los organocompuestos de los elementos del grupo 14 son comercialmente importantes.

Los elementos del grupo 14: carbono, silicio, germanio, estaño y plomo, muestran una considerable diversidad en sus propiedades químicas y físicas. Por supuesto, el carbono es la esencia de la vida y resulta fundamental para la química orgánica. En este capítulo nuestra atención hacia el carbono se centra en su química *inorgánica*. El silicio se distribuye de manera extensa en el ambiente natural, mientras que el estaño y el plomo tienen múltiples aplicaciones en la industria y la manufactura.

Los elementos

13.1 Presencia en la naturaleza y recuperación

13.2 Usos

13.3 Diamante y grafito

13.4 Otras formas de carbono

Compuestos simples

13.5 Hidruros

13.6 Compuestos con halógenos

13.7 Compuestos de carbono con oxígeno y azufre

13.8 Compuestos simples de silicio con oxígeno

13.9 Óxidos de germanio, estaño y plomo

13.10 Compuestos con nitrógeno

13.11 Carburos

13.12 Siliciuros

Compuestos extendidos de silicio-oxígeno

13.13 Aluminosilicatos

Compuestos de organosilicio

Compuestos organometálicos

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Los elementos

Puntos clave: Los elementos más ligeros del grupo son no metales, mientras que el estaño y el plomo son metales. Todos los elementos, excepto el plomo, poseen alotropía.

Los elementos del grupo 14 (el grupo del carbono) exhiben propiedades químicas y físicas diversas y muy interesantes, a la vez que son de vital importancia en la industria y la naturaleza. El carbono forma un sinnúmero de compuestos binarios con metales y no metales y una extensa gama de compuestos organometálicos. En este texto analizamos el carbono en muchos contextos, incluidos los compuestos organometálicos en el capítulo 21 y la catálisis en el 25. En combinación con oxígeno y aluminio, el silicio es un componente dominante de los minerales en la corteza terrestre, así como el carbono combinado con hidrógeno y oxígeno es dominante en la biósfera. El silicio y el germanio son vitales para la alta tecnología moderna, en particular como semiconductores y fibras ópticas.

Los elementos más ligeros del grupo, el carbono y el silicio, son no metales, en tanto que el germanio es un metaloide y el estaño y el plomo son metales. Este aumento en las propiedades metálicas al descender en el grupo es un rasgo característico del bloque *p* que puede entenderse en términos del creciente radio iónico y de la reducción asociada en la energía de ionización hacia abajo en el grupo (tabla 13.1). Como las energías de ionización de los elementos más pesados son bajas, los metales forman cationes con mayor facilidad conforme se desciende en el grupo.

Tabla 13.1 Selección de propiedades de los elementos del grupo 14

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Punto de fusión/° C	3730 (el grafito sublima)	1410	937	232	327
Radio atómico/pm	77	117	122	162	175
Radio iónico, $r(M^{n+})$/pm			93 (+2)	112 (+2)	120 (+2)
			53 (+4)	71 (+4)	84 (+4)
Primera energía de ionización, I/(kj mol^{-1})	1090	786	762	707	716
Electronegatividad de Pauling	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
Afinidad electrónica, E_a/(kj mol^{-1})	122	134	116	116	
$E^\ominus$ (M^{4+}, M^{2+})/V				+0.15	+1.69
$E^\ominus$ (M^{4+}, M)/V				−0.14	−0.13

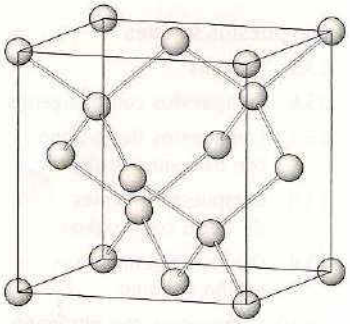


Figura 13.1 Estructura cúbica de diamante.

Como sugiere la configuración ns^2np^2, el estado de oxidación +4 es el dominante en los compuestos de los elementos. La principal excepción es el plomo, para el cual el estado de oxidación más común es +2, dos menos que el máximo del grupo. Esta relativa estabilidad del estado de oxidación bajo es un ejemplo del efecto de par inerte, que es un rasgo especialmente distintivo de los elementos del bloque *p*.

Las electronegatividades del carbono y del silicio son similares a la del hidrógeno y forman muchos compuestos covalentes de hidrógeno y alquilo. El carbono y el silicio son **oxófilos** y **fluorófilos** muy fuertes, en el sentido de que tienen grandes afinidades por los aniones duros O^{2-} y F^-, respectivamente (sección 4.10). Su carácter oxofílico queda de manifiesto por la existencia de una extensa serie de oxaniones, los carbonatos y los silicatos. En contraste, el plomo forma compuestos más estables con aniones blandos, como I^- y S^{2-}, que con aniones duros y, en consecuencia, se le clasifica como químicamente blandos.

Todos los elementos del grupo, excepto el plomo, tienen por lo menos una fase sólida con una estructura tipo diamante (figura 13.1). La fase cúbica del estaño, denominado *estaño gris* o *estaño* α (α-Sn), no es estable a temperatura ambiente, sino que se transforma a la fase común, más estable, de *estaño blanco* o *estaño* β (β-Sn). Un átomo de estaño en el alótropo blanco tiene seis vecinos más próximos en un arreglo octaédrico altamente distorsionado. Cuando el estaño blanco se enfría a 13.2° C, se convierte en estaño gris. Los efectos de esta transformación fueron reconocidos por vez primera en los tubos de órganos instalados en las catedrales de la Europa medieval, donde se creía que dichos efectos eran obra del diablo. La leyenda dice que los ejércitos de Napoleón fueron derrotados en Rusia debido a que, como la temperatura descendió, los botones de estaño blanco en los uniformes de los soldados se convirtieron en estaño gris y luego se deshicieron.

La brecha entre las bandas de valencia y de conducción (sección 3.17) disminuye de manera uniforme del diamante, que suele considerarse un aislante, al estaño gris, que se comporta como un metal por debajo de su temperatura de transición.

13.1 Presencia en la naturaleza y recuperación

Puntos clave: El carbono elemental se extrae de minas como grafito y diamante; el silicio elemental se recupera del SiO_2 mediante reducción en un arco de carbono; el germanio, mucho menos abundante, se encuentra en minerales de zinc.

Dos formas razonablemente puras de carbono, el *diamante* y el *grafito*, se extraen de minas. Hay una diversidad de formas menos puras, como el *coque*, que se prepara por pirólisis de carbón, y el *negro de humo*, que es el producto de la combustión incompleta de hidrocarburos. El Premio Nobel de Química de 1996 se otorgó a Richard Smalley, Robert Curl y Harold Kroto por el descubrimiento de un nuevo alótropo de carbono, C_{60}, denominado buckminsterfulereno en honor a los domos geodésicos diseñados por el arquitecto Buckminster Fuller (véase la sección 13.4). El carbono está presente como dióxido de carbono en la atmósfera, encontrándosele como tal disuelto en aguas naturales y constituyendo los carbonatos insolubles de calcio y magnesio.

El silicio se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y representa el 26% de la masa de la corteza terrestre. Está presente como constituyente de la arena, cuarzo, amatista, ágata y ópalo y también se encuentra en asbestos, feldespato, arcillas y micas. El silicio elemental se produce a partir de la sílice, SiO_2, mediante reducción con carbono en un horno de arco eléctrico:

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \rightarrow Si(s) + 2\,CO(g)$$

El germanio es poco abundante y, por lo general, no se concentra en la naturaleza. Se obtiene por reducción de GeO_2 con monóxido de carbono o hidrógeno. El estaño se produce por la reducción del mineral casiterita, SnO_2, con coque en un horno eléctrico. El plomo se obtiene de sus sulfuros minerales, que se convierten en el óxido y se reducen por medio de carbono en un alto horno.

13.2 Usos

Punto clave: El silicio elemental y, en menor medida, el germanio se producen para fabricar dispositivos semiconductores.

El carbono elemental en forma de carbón o coque se usa como combustible y como agente reductor para recuperar metales de sus minerales, el grafito se utiliza como lubricante y en lápices, mientras que el diamante se emplea en herramientas industriales de corte. La brecha entre bandas y la consecuente semiconductividad del silicio permite darle múltiples aplicaciones, a saber: en circuitos integrados, chips de computadora, celdas solares y otros dispositivos electrónicos de estado sólido. La sílice es la principal materia prima utilizada para fabricar vidrio, en tanto que el germanio fue el primer material usado ampliamente para la fabricación de transistores debido a que era más fácil de purificar que el silicio y, como tiene una brecha entre bandas más pequeña que el silicio (0.72 eV para Ge, 1.11 para Si), es un mejor semiconductor intrínseco.

El estaño es resistente a la corrosión y se utiliza para chapar el acero utilizado en los envases de hojalata. El bronce es una aleación de estaño y cobre que suele contener menos del 12% de masa de estaño; el bronce con mayor contenido de estaño se usa para fabricar campanas. La soldadura es una aleación de estaño y plomo que se utiliza desde el tiempo de los romanos. El lado estañado del vidrio para ventanas o vidrio flotante puede verse como una neblina de óxido de estaño (IV) cuando se le observa con radiación ultravioleta. Los compuestos de trialquil y triarilestaño son muy usados como fungicidas y biocidas.

La suavidad y maleabilidad del plomo lo ha convertido en un material muy común en plomería, aunque esta aplicación ahora es ilegal en muchos países debido a problemas de envenenamiento con plomo. Su punto de fusión bajo lo hace ideal para usarlo en soldadura y su alta densidad (11.34 g cm^{-3}) le permite ser muy empleado en la fabricación de municiones y como protección contra la radiación ionizante. El óxido de plomo se agrega al vidrio para alcanzar su índice refractario y formar vidrio de "plomo" o "cristalino".

13.3 Diamante y grafito

Puntos clave: El grafito consiste en láminas de carbono bidimensionales apiladas; los agentes oxidantes o reductores pueden intercalarse entre esas láminas con la concomitante transferencia de electrones.

El diamante y el grafito, las dos formas cristalinas comunes del carbono elemental, son muy diferentes: el diamante es, en efecto, un aislante eléctrico y el grafito es un buen conductor. El diamante es la sustancia natural más dura que se conoce y, en consecuencia, la más abrasiva; el grafito impuro (parcialmente oxidado) es resbaladizo y se usa con frecuencia como lubricante. Debido a su durabilidad, claridad y alto índice de refracción, el diamante es una de las piedras preciosas más valoradas; el grafito es suave y negro, con un lustre ligeramente metálico, y no es durable ni atractivo. El origen de esas propiedades físicas tan distintas puede atribuirse a las estructuras y al tipo de enlace sumamente diferentes en las redes polimórficas.

En el diamante, cada átomo de C forma enlaces sencillos con una longitud de 154 nm con cuatro átomos de C adyacentes en los vértices de un tetraedro regular (figura 13.1); el resultado es una estructura tridimensional rígida y covalente. El diamante tiene la conductividad térmica más alta conocida debido a que esta estructura distribuye con gran eficiencia el movimiento térmico en las tres dimensiones. La medición de la conductividad térmica permite identificar diamantes falsos. El grafito consta de apilamientos de capas planas dentro de las cuales cada

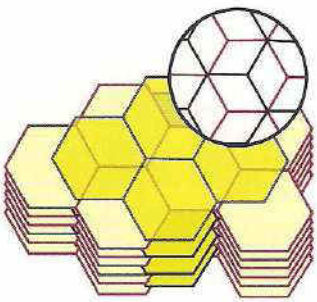


Figura 13.2 Estructura del grafito. Los anillos se encuentran en fase en planos alternos, no en los adyacentes.

átomo de C tiene tres vecinos más próximos a 142 nm (figura 13.2). Los enlaces σ entre vecinos dentro de las láminas se forman a partir del traslapo de orbitales híbridos sp^2, y los orbitales p perpendiculares restantes se traslapan para constituir los enlaces π que están delocalizados sobre el plano. Los planos se encuentran muy separados entre sí (a 335 nm), lo cual indica que hay fuerzas más débiles entre ellos. En ocasiones a estas fuerzas se les denomina, si bien de manera no muy apropiada, como "fuerzas de van der Waals" (debido a que en la forma impura común de grafito, el óxido grafítico, son débiles, como las fuerzas intermoleculares) y, en consecuencia, a la región entre los planos se llama **brecha de van der Waals**. La fácil ruptura del grafito paralela a los planos de los átomos (que en gran medida es causada por la presencia de impurezas) explica lo resbaladizo que es. El diamante puede fragmentarse, pero esta antigua obra artesanal requiere una destreza considerable ya que las fuerzas en el cristal son más simétricas.

La conversión del diamante a grafito a temperatura y presión ambiente es espontánea ($\Delta_{trs}G^{\ominus} = -2.90$ kJ mol^{-1}), pero esto no ocurre con una rapidez observable en condiciones ordinarias, y han podido aislarse diamantes más antiguos que el sistema solar de meteoritos. El diamante es la fase más densa, de modo que se ve favorecido por altas presiones, y grandes cantidades de diamante abrasivo se fabrican de manera comercial a través de un proceso de alta presión y temperatura catalizado por metales *d* (cuadro 13.1).

La conductividad eléctrica y muchas de las propiedades químicas del grafito se encuentran estrechamente relacionadas con la estructura de sus enlaces π delocalizados. Su conductividad eléctrica perpendicular a los planos es baja (5 S cm^{-1} a 25° C) y aumenta con el incremento de temperatura, lo cual significa que el grafito es un semiconductor en esa dirección. La conductividad eléctrica es mucho más alta midiéndola paralela a los planos (30 kS cm^{-1} a 25° C), pero

Cuadro 13.1 Diamantes sintéticos

El interés por la síntesis de los diamantes ha existido desde que Antoine Lavoisier descubriera que están compuestos totalmente por carbono. La primera síntesis que se reportó fue realizada en 1880 por J. B. Henney, quien aseguró que había fabricado un diamante a partir de hidrocarburos, aceite de huesos y litio, pero sus resultados nunca pudieron ser reproducidos.

Los diamantes se sintetizaron en 1955 después de muchos intentos fallidos, para lo cual se usaron grafito y un metal *d* a 1500-2000 K y 7 GPa. El grafito y el metal deben fundirse para producir diamante, de modo que la temperatura de síntesis depende del punto de fusión del metal. El metal *d* (por lo general níquel) disuelve al grafito y la fase menos soluble de diamante cristaliza a partir de él. El tamaño, la forma y el color de los diamantes dependen de las condiciones; la síntesis a baja temperatura produce cristales oscuros e impuros, y la síntesis a alta temperatura genera cristales más pálidos y más puros. Las impurezas comunes son especies que pueden acomodarse en la red del diamante con una mínima distorsión. Los diamantes a menudo están contaminados con grafito o el catalizador del metal. Por ejemplo, las dimensiones de la red del níquel son similares a las del diamante y los cristalitos de níquel pueden ocluirse en la red del diamante.

Los cristales de diamante pueden crecer si se les siembran pequeños cristales de diamante, si bien el nuevo crecimiento a menudo es irregular, con rajaduras e inclusiones. Los diamantes de mejor calidad se forman cuando la fuente de carbono es diamante y los cristales de siembra se encuentran en una parte más fría del aparato. La diferencia en la solubilidad con el cambio de temperatura provoca que el diamante cristalice en una forma lenta y controlada, produciendo diamantes de alta calidad. Los diamantes de hasta un quilate (200 mg) pueden requerir incluso una semana para cristalizar de esta manera.

Los diamantes pueden sintetizarse directamente a partir del grafito sin catalizador metálico si la temperatura y la presión son suficientemente altas. El método de síntesis por *shock* (*método Du Pont*) expone el grafito a la intensa presión generada por una carga altamente explosiva. El grafito alcanza una temperatura de 1000 K y una presión de 30 GPa por unos cuantos milisegundos y algo de él se convierte en diamante. El *método de presión estática* calienta el grafito en un equipo de alta presión por la descarga de un capacitor, formándose trozos policristalinos de diamante a 3300-4500 K y 13 GPa. En este método también pueden usarse como fuente de carbono hidrocarburos. Los compuestos aromáticos como el naftaleno y el antraceno producen grafito, pero los compuestos alifáticos como la cera de parafinas y el alcanfor producen diamante.

Como la síntesis a alta presión del diamante es costosa y difícil de manejar, un proceso de baja presión sería muy atractivo. De hecho, se sabe desde hace mucho tiempo que pueden formarse cristales de diamante microscópicos mezclados con grafito si se depositan átomos de C sobre una superficie caliente en ausencia de aire. Los átomos de C se producen por pirólisis de metano y el hidrógeno atómico también producido en esta pirolisis desempeña un papel importante en favorecer al diamante sobre el grafito. Una propiedad del hidrógeno atómico es que reacciona más rápidamente con el grafito que con el diamante para producir hidrocarburos volátiles, de modo que el grafito no deseado puede eliminarse de esta manera. Aunque el proceso no está perfeccionado totalmente, las películas de diamante sintético han encontrando ya aplicaciones que van del endurecimiento de superficies sujetas a desgaste, como las herramientas de corte y los taladros, a la construcción de dispositivos electrónicos. Por ejemplo, las películas de diamante dopado con boro son muy conductoras y se utilizan como electrodos en electroquímica.

Un método nuevo de síntesis prometedor que es más amigable con el medio ambiente y más barato que cualquier otro de alta temperatura y alta presión hace uso de carburo de silicio. El carbono se extrae como diamante bajo una atmósfera de Cl_2 y H_2 gaseosos a presión ambiente y a la relativamente baja temperatura de 1300 K.

disminuye a medida que la temperatura se incrementa, indicando que el grafito se comporta como un metal, más precisamente como un semimetal,[1] en esa dirección. Este efecto es más impresionante en el grafito pirolítico, que se fabrica por medio de la descomposición de un gas de hidrocarburo a alta temperatura en un horno al vacío. El grafito resultante tiene una pureza muy alta con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas deseables; se usa en rejillas de haces iónicos, aislantes térmicos, toberas de cohetes y elementos de calentamiento.

El grafito puede actuar como donador o como aceptor de electrones hacia átomos e iones que penetran entre sus láminas y dar lugar a un **compuesto de intercalación**. Así pues, los átomos de K reducen al grafito al donar su electrón de valencia a los orbitales vacíos de la banda π y los iones K^+ resultantes penetran entre las capas (sección 13.11a). Los electrones adicionados a la banda son móviles y, en consecuencia, el grafito con un metal alcalino intercalado tiene alta conductividad eléctrica. La estequiometría del compuesto depende de la cantidad de potasio y de las condiciones la reacción. Las distintas estequiometrías están asociadas con una interesante serie de estructuras donde el ion metal alcalino puede insertarse entre las capas vecinas de átomos de carbono, capa por capa, en un proceso conocido como secuenciación (figura 13.3).

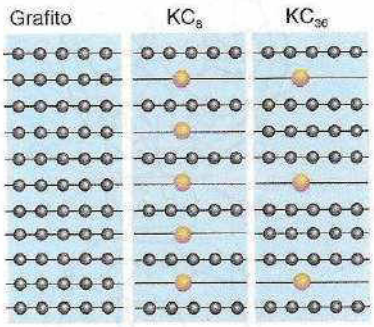


Figura 13.3 Diagramas que muestran dos tipos de alternancia de átomos de potasio intercalados con el grafito.

Un ejemplo de oxidación del grafito mediante remoción de electrones de la banda π es la formación de **bisulfatos de grafito** mediante el calentamiento de grafito con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico. En esta reacción, los electrones se eliminan de la banda π y los iones HSO_4^- penetran entre las capas para dar sustancias de fórmula aproximada $(C_{24})^+SO_3(OH)^-$. En esta reacción de intercalación oxidativa, la remoción de electrones desde la banda π completa lleva a una conductividad más alta que la del grafito puro. Este proceso es análogo a la formación de silicio tipo *p* mediante dopantes aceptores de electrones. (sección 3.18). Cuando los bisulfatos de grafito son tratados con agua, las capas se alteran. Cuando el agua se elimina subsecuentemente a altas temperaturas, se genera una forma muy flexible de grafito; esta *cinta de grafito* se usa para hacer juntas herméticas, válvulas y revestimientos de frenos.

Los halógenos muestran un efecto de alternancia en su tendencia a formar compuestos de intercalación con el grafito. El grafito reacciona con el flúor para producir "fluoruro de grafito", una especie no estequiométrica con fórmula $(CF)_n$ $(0.59 < n < 1)$. Este compuesto es negro cuando n es baja en su intervalo y carece de color cuando n se aproxima a 1. Se usa como lubricante en aplicaciones al alto vacío y como cátodo en baterías de litio. A temperaturas elevadas, los productos de la reacción también incluyen C_2F y C_4F. El cloro reacciona lentamente con el grafito para formar C_8Cl y el yodo no reacciona en absoluto. En contraste, el bromo se intercala sin dificultad para dar C_8Br, $C_{16}Br$ y $C_{20}Br$ en otro ejemplo de secuenciación.

13.4 Otras formas de carbono

El diamante y el grafito no son los únicos alótropos del carbono. Los fulerenos (conocidos informalmente en inglés como *buckyballs*) se descubrieron en la década de 1980 y han dado lugar a un nuevo campo de la química inorgánica del carbono.

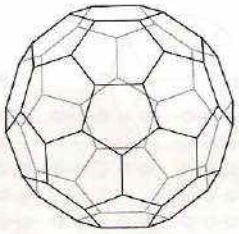
(a) Clusters de carbono

Punto clave: Los fulerenos se forman cuando se descarga un arco eléctrico entre electrodos de carbono en una atmósfera inerte.

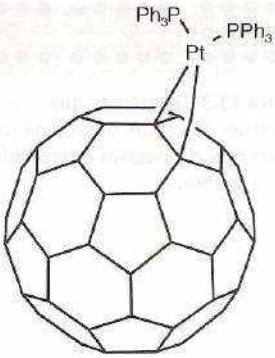
Los compuestos de clusters metálicos y no metálicos se conocen desde hace décadas, pero el hallazgo del cluster C_{60} parecido a un balón de futbol asociación en la década de 1980 creó una gran expectación en la comunidad científica y en la prensa popular. Sin duda, una parte significativa de este interés giraba alrededor del hecho de que el carbono es un elemento común y parecía haber poca probabilidad de encontrar nuevas estructuras de carbono molecular.

Cuando se hace pasar un arco eléctrico entre electrodos de carbono en una atmósfera inerte, se forma una gran cantidad de hollín junto con cantidades significativas de C_{60} y cantidades mucho más pequeñas de **fulerenos** relacionados, como C_{70}, C_{76} y C_{84}. Los fulerenos pueden disolverse en un hidrocarburo o en hidrocarburos halogenados y ser separados por cromatografía en una columna de alúmina. La estructura de C_{60} se ha determinado por cristalografía de rayos X en el sólido a baja temperatura y por difracción de electrones en fase gaseosa. La molécula consiste de anillos de carbono de cinco y seis miembros, y la simetría global es icosaédrica en la fase gaseosa (**1**).

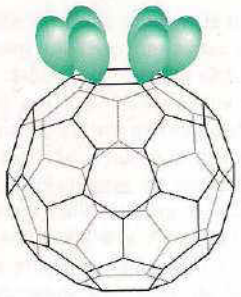
[1] Recuérdese que un semimetal (sección 3.17) es una sustancia en la cual dos bandas vecinas tienen densidad de estados de cero en su borde, pero una brecha entre bandas de cero entre ellas.



1 C_{60}



2 $[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$



3

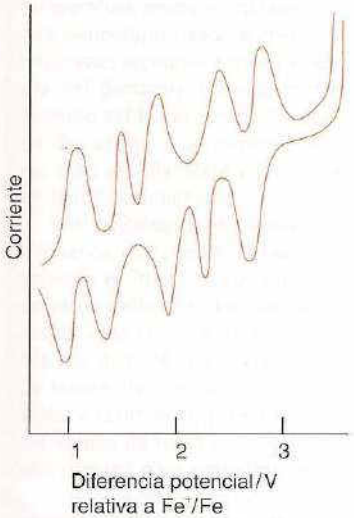


Figura 13.5 Voltamperograma cíclico de C_{60} en tolueno a 25° C.

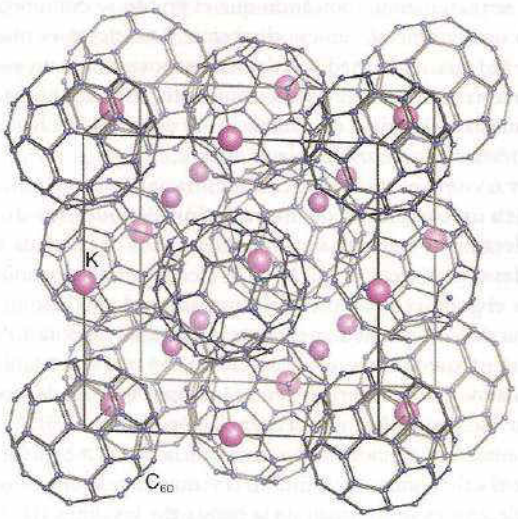


Figura 13.4 Estructura fcc del K_3C_{60}. Se muestra sólo un fragmento de la celda unitaria completa. La celda completa es cúbica centrada en las caras (la estructura de C_{60} sólido se muestra en la figura 3.13).

Los fulerenos pueden reducirse para formar sales de fuleruro[60], C_{60}^{n-} ($n = 1$ a 12). Los fuleruros de los metales alcalinos son sólidos que tienen composiciones como K_3C_{60}. La estructura del K_3C_{60} consiste en un arreglo cúbico centrado en las caras de iones C_{60} en los cuales los iones K^+ ocupan un sitio octaédrico y los dos tetraédricos disponibles para cada ion C_{60} (figura 13.4). El compuesto es metálico a temperatura ambiente y es un superconductor por debajo de los 18 K. Otras sales superconductoras incluyen Rb_2CsC_{60}, que tiene una temperatura de transición superconductora (T_c) de 33 K, y Cs_3C_{60}, con $T_c = 40$ K. La superconductividad de compuestos E_3C_{60} puede explicarse si se considera que los electrones de conducción se donan a las moléculas de C_{60} y son móviles debido al traslapo de los orbitales moleculares de C_{60} (sección 23.19).

Una de las consecuencias más interesantes de la investigación en fulerenos ha sido identificar *nanotubos de carbono*. Los nanotubos consisten en uno o más tubos cilíndricos concéntricos formados por láminas con arreglo hexagonal de átomos de carbono cuyos extremos pueden cerrarse con tapas parecidas al fulereno que contienen seis anillos de cinco miembros de átomos de carbono. La preparación de nanotubos ha propiciado una cantidad considerable de investigación y los compuestos podrían finalmente encontrar una amplia gama de aplicaciones prácticas, como el almacenamiento de hidrógeno y la catálisis. En el capítulo 24 se abordarán con mayor detalle.

(b) Complejos fulereno-metal

Punto clave: Los fulerenos poliédricos experimentan reducción multielectrónica reversible con compuestos organometálicos de los metales *d* y con OsO_4.

Se han diseñado métodos razonablemente eficaces de síntesis de fulerenos y su química redox y de coordinación está sujeta a una investigación seria. En consonancia con la formación de fuleruros de metales alcalinos antes descrita, C_{60} experimenta cinco etapas de reducción y oxidación electroquímicamente reversibles en disolventes no acuosos (figura 13.5). Estas observaciones sugieren que los fulerenos podrían servir como electrófilos o como nucleófilos cuando se asocian con el metal apropiado.

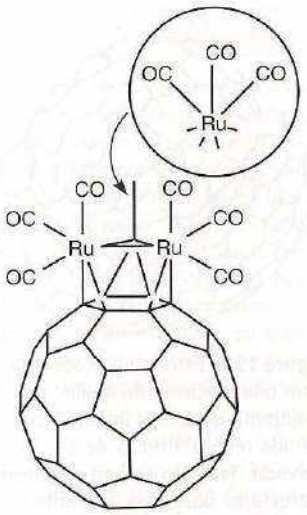
Un ejemplo de lo anterior es el ataque de complejos de fosfinoplatino(0) ricos en electrones sobre C_{60}, produciendo complejos como (2) en los cuales el átomo de Pt queda unido a un par de átomos de C contiguos en la molécula de fulereno. Esta reacción es análoga a la coordinación de dobles enlaces a los complejos fosfinoplatinados. La analogía con los complejos de η^6-bencenocromo (sección 21.19) sugiere que un átomo metálico podría coordinarse con una cara de seis miembros del C_{60}. Que estos complejos hexahapto de hecho no se formen puede atribuirse a la disposición radial de los orbitales $C2p\pi$ (3) que da como resultado un traslapo pobre con los orbitales *d* de un átomo metálico centrado por arriba de una de las caras con un anillo de seis miembros de la molécula.

En contraste con la pobre interacción de una cara de seis carbonos del fulereno con un átomo metálico individual, un arreglo más grande de átomos metálicos, el cluster de triruteno

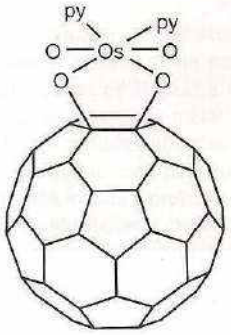
$Ru_3(CO)_{12}$ reacciona para formar un ápice de $Ru_3(CO)_9$ en una cara de seis carbonos del C_{60}. En el proceso se desplazan tres ligantes CO (**4**). El triángulo relativamente grande de tres átomos metálicos cuenta con una geometría favorable para el traslapo con orbitales C2$p\pi$ orientados de manera radial.

Las propiedades químicas del C_{60} no están limitadas a su interacción con complejos metálicos ricos en electrones. La reacción con el oxidante electrofílico fuerte OsO_4 en piridina produce un complejo oxo puente análogo a los aductos de OsO_4 con alquenos (**5**).

Además de los complejos formados con el átomo metálico por fuera de la jaula del fulereno, se pueden formar fulerenos **endoédricos** en los cuales se acomodan uno o más átomos dentro de la celda de C_{60}. Tales complejos se denotan como $M@C_{60}$, lo cual indica que el átomo M se halla en el interior de la jaula de C_{60}. Pueden introducirse átomos de gas inerte pequeños y moléculas igualmente de dimensiones reducidas hacia dentro de la jaula a altas temperaturas (>600° C) y elevadas presiones (>2 000 atm) para dar, por ejemplo, $H_2@C_{60}$. De manera alternativa, la jaula de carbonos puede formarse alrededor del átomo endoédrico usando una varilla de carbono dopada con el metal en un arco eléctrico. A menudo se forman jaulas más grandes, como $La@C_{82}$ y $La@C_{106}$.



4 $[Ru_3(CO)_9(C_{60})]$



5 $[O_2(O)_2(py)_2(OC_{60}O)]$

(c) Carbono parcialmente cristalino

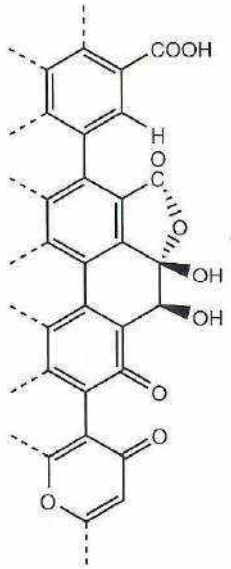
Puntos clave: El carbono amorfo y parcialmente cristalino en forma de pequeñas partículas se usa a gran escala como adsorbente y como agente endurecedor del hule; a su vez, las fibras de carbono imparten fuerza a los materiales poliméricos.

Hay muchas formas de carbono que poseen un alto grado de cristalinidad. Estos materiales parcialmente cristalinos tienen una enorme importancia comercial; ellos incluyen el *negro de carbono*, el *carbono activado* y las *fibras de carbono*. Como no se dispone de cristales individuales adecuados para realizar análisis de rayos X completos de esos materiales, sus estructuras son inciertas; sin embargo, la información sugiere que sus estructuras son similares a la del grafito, aun cuando el grado de cristalinidad y la forma de las partículas difieren.

El *negro de carbono* es una forma finamente dividida de carbono. Se prepara (en una escala que excede las 8 Mt anuales) por combustión de hidrocarburos en condiciones de deficiencia de oxígeno. Se han propuesto para su estructura apilamientos planos, como los del grafito, y bolas multicapas, que recuerdan a los fulerenos (figura 13.6). El negro de carbono se usa en gran escala como pigmento, en tinta para impresión (como la de esta página) y como relleno en artículos de hule, incluidas llantas, donde mejora de manera considerable la fuerza y la resistencia al desgaste del hule y ayuda a protegerlo de la degradación causada por la luz solar.

El *carbono activado* se prepara a partir de pirólisis controlada de material orgánico, incluidas las cáscaras de coco. Posee una amplia área superficial (que en algunos casos excede los 1 000 $m^2\ g^{-1}$), que surge del pequeño tamaño de partícula. Se trata de un adsorbente eficaz de moléculas, entre ellas contaminantes orgánicos del agua potable, gases nocivos del aire e impurezas producidas por mezclas de reacciones. Hay evidencia de que algunas partes de la superficie definida por los bordes de los planos hexagonales están cubiertas con productos de oxidación, incluidos los grupos carboxilo e hidroxilo (**6**). Esta estructura puede explicar algo de su actividad superficial.

Las fibras de carbono se fabrican por pirólisis controlada de fibras de asfalto o fibras sintéticas y se incorporan en una variedad de productos plásticos de alta resistencia, como raquetas de tenis y componentes de aviación. Su estructura hace recordar la del grafito, pero en vez de contar con planos extendidos, las capas consisten de cintas paralelas al eje de la fibra. Los fuertes enlaces en el plano (que se asemejan a los del grafito) dan a la fibra su gran resistencia tensil.



6

Ejemplo 13.1 Comparación del enlace entre el diamante y el boro

Cada átomo de B en el boro elemental se enlaza a otros cinco átomos de B, pero cada átomo de C en el diamante se enlaza a cuatro vecinos más próximos. Sugiera una explicación para esta diferencia.

Respuesta Los átomos de B y de C tienen cuatro orbitales disponibles para el enlace (uno *s* y tres *p*); sin embargo, un átomo de C posee cuatro electrones de valencia, uno por cada orbital y, por consiguiente, puede usar todos sus electrones y orbitales en la formación de enlaces 2*c*,2*e* con los cuatro átomos de C vecinos.

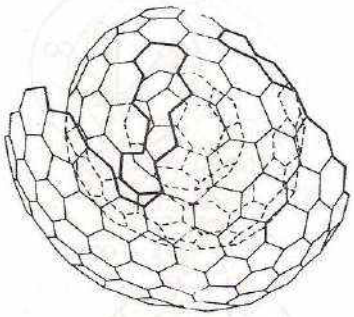


Figura 13.6 *Estructura propuesta* para una partícula de hollín resultante del cierre imperfecto de una red de átomos de C curvada. También se han propuesto estructuras parecidas al grafito.

En contraste, el B tiene un electrón menos; por lo tanto, para usar todos sus orbitales forma enlaces *3c,2e*. La formación de esos enlaces de tres centros conduce a otro átomo de B a distancia de enlace.

Autoevaluación 13.1 Describa cómo se altera la estructura electrónica del grafito cuando reacciona con (a) potasio y (b) bromo.

Compuestos simples

Todos los elementos del grupo 14 forman compuestos binarios simples con hidrógeno, oxígeno, halógenos y nitrógeno, mientras que el carbono y el silicio también forman carburos y siliciuros *con metales*.

13.5 Hidruros

Todos los elementos del grupo 14 forman un hidruro tetravalente, EH_4; además, el carbono y el silicio constituyen series de hidruros moleculares en forma de cadena.

(a) Hidrocarburos

Punto clave: La estabilidad de las cadenas de hidrocarburos puede atribuirse a las entalpías de enlaces C—C y C—H altas.

El carbono forma una amplia gama de compuestos hidrocarbonados que se consideran mejor desde el punto de vista de la química orgánica; sin embargo, los hidrocarburos simples se analizan aquí brevemente para permitir comparaciones con hidruros del resto del grupo.

El carbono forma una serie de hidrocarburos simples, los alcanos, que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2}. La estabilidad de los hidrocarburos concatenados, de cadena larga, puede atribuirse a las fuertes entalpías de enlace C—C y C—H (tabla 13.2). El carbono también forma enlaces múltiples fuertes (tabla 13.2) en los alquenos y alquinos (hidrocarburos insaturados). La estabilidad del enlace C—C y la capacidad para formar enlaces múltiples son, en gran medida, responsables de la diversidad y estabilidad de los compuestos de carbono.

El metano, CH_4, es el hidrocarburo más simple. Se trata de un gas inodoro e inflamable que se encuentra en grandes depósitos naturales bajo la superficie de la Tierra, de donde se extrae como gas natural y se le utiliza como combustible doméstico e industrial:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O \qquad \Delta_{comb}H^{\ominus} = -882\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Además de esta reacción de combustión, el metano adolece de reactividad; no es hidrolizado por el agua (recuadro 13.2) y reacciona con halógenos sólo cuando se expone a radiación ultravioleta:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

Los alcanos hasta el butano, C_4H_{10}, son gases y los que contienen de 5 a 17 átomos de carbono son líquidos, mientras que los hidrocarburos más pesados son sólidos.

(b) Silanos

Puntos clave: El silano es un agente reductor; con un complejo de platino como catalizador, se adiciona a dobles enlaces carbono-carbono *(hidrosililación)* y forma $Si(OR)_4$ con alcoholes.

Tabla 13.2 Algunas entalpías medias de enlace, B(X—Y)(kJ mol^{-1})

C—H	412	Si—H	318	Ge—H	288	Sn—H	250
C—O	360	Si—O	466	Ge—O	350		
C=O	743	Si=O	642				
C—C	348	Si—Si	326	Ge—Ge	186	Sn—Sn	150
C=C	612						
C≡C	837						
C—F	486	Si—F	584	Ge—F	466		
C—Cl	322	Si—Cl	390	Ge—Cl	344	Sn—Cl	320

Cuadro 13.2 Clatratos de metano

Los clatratos de metano son sólidos cristalinos generados a bajas temperaturas cuando el hielo se cristaliza alrededor de las moléculas de metano. Los clatratos también se conocen como *hidratos de metano* o *hidratos de gas natural* y su formación ha causado graves problemas en el pasado al obstruir ductos de gas en climas fríos. Los hidratos pueden contener otras moléculas pequeñas y gaseosas, como el etano y el propeno. Se conocen diversas estructuras de clatrato. La celda unitaria más común, conocida como estructura I, contiene 46 moléculas de H_2O y hasta ocho moléculas de CH_4. Recientemente, los clatratos han llamado la atención como una posible fuente de energía, debido a que 1 m^3 de clatrato libera hasta 164 m^3 de gas metano.

Los clatratos se han encontrado bajo sedimentos en los suelos oceánicos. Se piensa que se forman por la migración de metano del subsuelo oceánico, a lo largo de las fallas geológicas, seguida de cristalización en contacto con el agua de mar fría. El metano en clatratos también es generado por la degradación bacteriana de materia orgánica en ambientes bajos en oxígeno en el suelo oceánico. Donde la rapidez de sedimentación y los niveles de carbono orgánico son altos, el agua en los poros del sedimento es baja en oxígeno y el metano es producido por bacterias anaeróbicas. Por debajo de la zona de los clatratos sólidos puede haber grandes volúmenes de metano en forma de burbujas de gas libre en el sedimento. Los hidratos de metano son estables a bajas temperaturas y altas presiones. Debido a esas condiciones y a la necesidad de tener cantidades relativamente grandes de materia orgánica para la metanogénesis bacteriana, los clatratos están restringidos principalmente a altas latitudes y a lo largo de las márgenes continentales de los océanos. En las márgenes continentales, el suministro de materia orgánica es lo suficientemente alto como para generar el metano requerido y las temperaturas del agua se acercan al punto de congelamiento. En las regiones polares, los hidratos de gas por lo general están vinculados con la presencia de capas subterráneas de hielo (permafrost). El reservorio de permafrost de metano se ha estimado en alrededor de 400 Gt de carbono en el Ártico, y no se han hecho cálculos de los posibles reservorios en el Antártico. Se estima que el reservorio oceánico es de alrededor de 10-11 Tt de carbono.

En años recientes, muchos gobiernos han mostrado un gran interés en el posible uso de hidratos de metano como combustibles fósiles. La certeza de que grandes depósitos de hidratos de metano se encuentran en el suelo oceánico y en regiones de permafrost ha llevado a la exploración e investigación sobre cómo utilizar estos hidratos como una fuente de energía. En las décadas de 1960 y 1970, la Unión Soviética trató, sin éxito, de recuperar hidratos de depósitos de permafrost. No se dispone actualmente del conocimiento suficiente acerca de cómo se encuentran dispuestos los depósitos de clatratos en los sedimentos oceánicos como para planear su recuperación, y sólo se han perforado unas cuantas áreas.

La recuperación potencial de metano a partir de clatratos no está libre de consecuencias serias. Como el metano es un gas de invernadero, la descarga de grandes cantidades de él en la atmósfera aumentaría el calentamiento global. Los niveles de metano en la atmósfera fueron más bajos durante los periodos glaciales que durante las épocas interglaciales. Las perturbaciones pueden desestabilizar los hidratos de metano del suelo marino y provocar deslizamientos de tierra submarina y grandes liberaciones metano.

Los datos de la tabla 13.2 ilustran cómo la entalpía de enlace E—E se reduce al descender en el grupo. Como resultado de ello, la tendencia a la formación de cadenas disminuye de C a Pb. El silicio forma una serie de compuestos análogos a los alcanos, los *silanos*, pero la cadena más larga contiene sólo cuatro átomos de Si, Si_4H_{10} (tetrasilano). Los silanos, con su mayor número de electrones y sus fuerzas intermoleculares más intensas, son menos volátiles que sus análogos hidrocarbonados. De esta manera, mientras que el propano, C_3H_8, es un gas en condiciones normales, su análogo del silicio, el trisilano, Si_3H_8, es un líquido que hierve a 53° C.

El silano se prepara comercialmente a través de la reducción de SiO_2 con aluminio bajo una alta presión de hidrógeno en una mezcla de sales fundidas de NaCl y $AlCl_3$. Una ecuación teórica para esta reacción es

$$6\,H_2(g) + 3\,SiO_2(s) + 4\,Al(s) \rightarrow 3\,SiH_4(g) + 2\,Al_2O_3(s)$$

Los silanos son mucho más reactivos que los alcanos y su estabilidad disminuye con el aumento en la longitud de la cadena. El propio silano, SiH_4, se inflama espontáneamente al contacto con el aire, reacciona en forma violenta con halógenos y se hidroliza al contacto con el agua. En comparación con los hidrocarburos, este aumento en la reactividad se atribuye al radio atómico más grande del silicio —que lo expone al ataque de los nucleófilos—, a la mayor polaridad del enlace SiH y a la disponibilidad de orbitales *d* bajos en energía, que pueden facilitar la formación de aductos. El silano es un agente reductor en solución acuosa; por ejemplo, cuando se burbujea a través de una solución acuosa libre de oxígeno que contiene Fe^{3+}, reduce al hierro a Fe^{2+}.

Los enlaces entre el silicio y el hidrógeno no se hidrolizan fácilmente en agua neutra; sin embargo, la reacción es rápida en ácido fuerte o en presencia de trazas de base. De manera similar, la alcohólisis es acelerada por cantidades catalíticas de alcóxido:

$$SiH_4 + 4\,ROH \xrightarrow{\Delta,\ OR^-} Si(OR)_4 + 4\,H_2$$

Los estudios cinéticos indican que la reacción procede a través de una estructura en la cual el OR^- ataca el átomo de Si, mientras que el H_2 se forma mediante un tipo de enlace de hidrógeno H—H entre átomos de hidrógeno hidrúricos y próticos.

Ejemplo 13.2 Investigación de la formación de especies concatenadas

Use los datos de la entalpía de enlace de la tabla 13.2 y los datos adicionales presentados a continuación para calcular la entalpía de formación de C_2H_6 y Si_2H_6.

$\Delta_{vap}H^\ominus$(C, grafito) = 715 kJ mol^{-1} $\Delta_{atom}H^\ominus$(Si, s) = 439 kJ mol^{-1}

B(H—H) = 436 kJ mol^{-1}

Respuesta La entalpía de formación puede calcularse como la diferencia entre los enlaces rotos y los enlaces formados en una reacción:

$$2\ C(\text{grafito}) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

$$\Delta_f H^\ominus(C_2H_6, g) = [2(715) + 3(436)] - [348 + 6(412)]\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$= -82\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$2\ Si(s) + 3\ H_2(g) \rightarrow Si_2H_6(g)$$

$$\Delta_f H^\ominus(Si_2H_6, g) = [2(439) + 3(436)] - [226 + 6(318)]\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$= +52\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El valor negativo para el etano se debe, en gran medida, a las mayores entalpías de enlace C—C y C—H en comparación con los valores de Si—Si y Si—H.

Autoevaluación 13.2 Use los datos de entalpía de enlace de la tabla 13.2 y los anteriores para calcular la entalpía de formación de CH_4 y SiH_4.

El análogo del silicio de la hidroboración (sección 12.3c) es la **hidrosililación**, la adición de SiH a los enlaces múltiples de alquenos y alquinos. Esta reacción, que se usa en síntesis tanto industriales como de laboratorio, puede llevarse a cabo en condiciones (300° C o irradiación ultravioleta) que producen un radical intermediario. En la práctica, por lo general se lleva a cabo en condiciones mucho más suaves al utilizar un complejo de platino como catalizador:

$$CH_2{=}CH_2 + SiH_4 \xrightarrow{\Delta,\ H_2PtCl_6,\ \text{isopropanol}} CH_3CH_2SiH_3$$

La perspectiva actual es que esta reacción procede a través de un intermediario, en el cual tanto el alqueno como el silano se unen al átomo de Pt.

El silano se utiliza en la producción de dispositivos semiconductores como celdas solares y en la hidrosililación de alquenos; se prepara comercialmente por medio de la reacción a alta presión entre el hidrógeno, dióxido de silicio y aluminio.

(c) Germano, estanano y plumbano

Punto clave: La estabilidad térmica disminuye del germano al estanano y al plumbano.

La estabilidad decreciente de los hidruros al descender en el grupo limita en forma drástica las propiedades químicas a las que se puede tener acceso para estananos y plumbano. El germano (GeH_4) y el estanano (SnH_4) pueden sintetizarse por la reacción entre el tetracloruro apropiado con $KiAlH_4$ en solución de tetrahidrofurano; a su vez, el plumbano (PbH_4) se ha sintetizado en cantidades de trazas mediante la protólisis de una aleación de magnesio/plomo. La presencia de grupos alquilo y arilo estabiliza los hidruros de los tres elementos. Por ejemplo, el trimetilplumbano, $(CH_3)_3PbH$, comienza a descomponerse a −30° C, pero puede sobrevivir durante varias horas a temperatura ambiente.

13.6 Compuestos con halógenos

Los elementos del grupo 14 reaccionan con todos los halógenos para formar tetrahalogenuros. El plomo también forma dihalogenuros estables.

(a) Halogenuros de carbono

Puntos clave: Los nucleófilos desplazan halógenos en enlaces carbono-halógeno; los nucleófilos organometálicos producen nuevos enlaces M—C y las mezclas de polihalocarbonos y metales alcalinos presentan riesgo de explosión.

Los tetrahalometanos, los halocarbonos más simples, varían del altamente estable y volátil CF_4 al CI_4, sólido y térmicamente inestable (tabla 13.3). Estos tetrahalometanos y los alcanos análogos parcialmente halogenados proporcionan una ruta a una amplia variedad de derivados, principalmente por el desplazamiento nucleofílico de uno o más átomos de halógeno. En la figura 13.7 se delinean algunas reacciones útiles e interesantes desde una perspectiva inorgánica. Nótense en particular las reacciones que forman enlaces metal-carbono, que tienen lugar mediante el desplazamiento de halógeno o por adición oxidativa. Las rapideces de desplazamiento nucleofílico aumentan en forma considerable del fluoruro al yodo y caen en el orden $F \ll Cl < Br < I$. Todos los tetrahalometanos son termodinámicamente inestables respecto a la hidrólisis:

$$CX_4(l \text{ o } g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + 4\,HX(ac)$$

Sin embargo, la reacción para los enlaces CF es lenta en extremo y los polímeros fluorocarbonados como el poli(tetrafluoroetileno) son muy resistentes al ataque por el agua. Los tetrahalometanos pueden ser reducidos si se utilizan agentes reductores fuertes, como los metales alcalinos. Por ejemplo, la reacción de tetracloruro de carbono con sodio es altamente exoérgica:

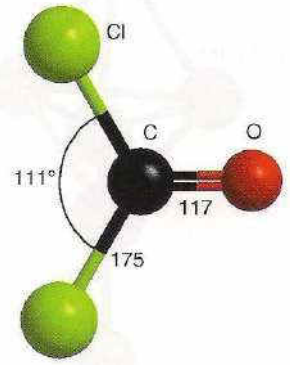
$$CCl_4(l) + 4\,Na(s) \rightarrow 4\,NaCl(s) + C(s) \qquad \Delta_r G^\circ = -249\ kJ\ mol^{-1}$$

Esta reacción puede tener lugar con violencia explosiva con CCl_4 y otros polihalocarbonos, de modo que metales alcalinos como el sodio no deben usarse jamás para secarlos. Reacciones análogas se presentan también en la superficie del poli(tetrafluoroetileno) cuando se expone a metales alcalinos o a compuestos organometálicos muy reductores. Los fluorocarbonos, junto con otras moléculas fluorinadas, exhiben muchas propiedades interesantes, como la alta volatilidad y un carácter electroatractor fuerte (capítulo 16).

Los **halogenuros de carbonilo** (tabla 13.4) poseen moléculas planas y son útiles intermediarios químicos. El más simple de tales compuestos, $OCCl_2$, fosgeno (7), es un gas altamente tóxico que se prepara en gran escala mediante la reacción de cloro con monóxido de carbono:

$$CO(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{200^\circ\,C,\ \text{carbón}} Cl_2CO(g)$$

La utilidad del fosgeno reside en la facilidad del desplazamiento nucleofílico de cloro para producir compuestos carbonílicos e isocianatos (figura 13.8). El hecho de que la hidrólisis genere



7 Fosgeno, $OCCl_2$

Tabla 13.3 Propiedades de los tetrahalometanos

	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
Punto de fusión/° C	−187	−23	90	171 *Desc*
Punto de ebullición/° C	−128	77	190	sub
$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	−879	−65	+48	>0

Desc, descompone; *sub*, sublima

Tabla 13.4 Propiedades de los halogenuros de carbonilo

	COF_2	$COCl_2$	$COBr_2$
Punto de fusión/° C	−114	−128	
Punto de ebullición/° C	−83	8	65
$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	−619	−205	−111

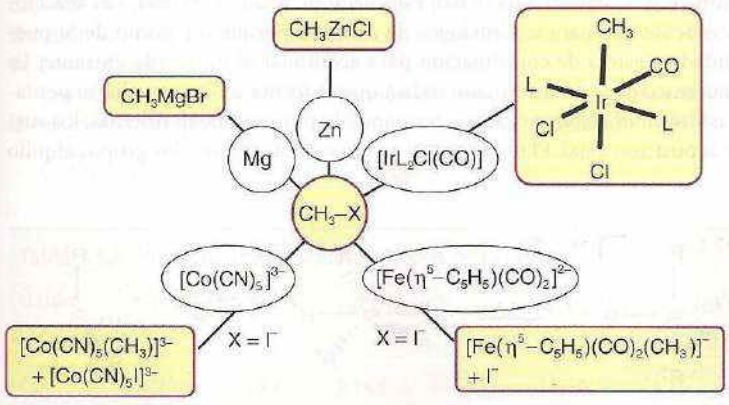


Figura 13.7 Algunas reacciones características de los enlaces carbono-halógeno (X = halógeno).

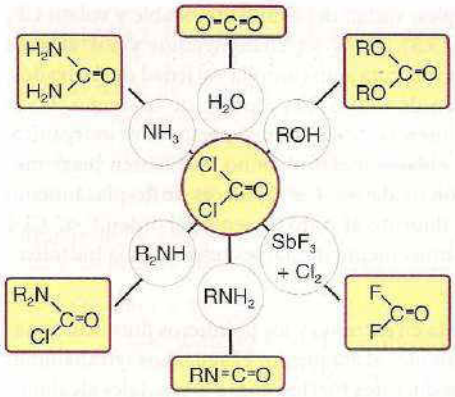


Figura 13.8 Reacciones características del fosgeno, Cl_2CO.

dióxido de carbono y cloruro de hidrógeno en vez de ácido carbónico, $(HO)_2CO$, puede adscribirse a la inestabilidad de este último.

(b) Compuestos de silicio y germanio con halógenos

Punto clave: Como el silicio puede formar estados de transición hipervalente, lo cual no sucede con el carbono, las reacciones sustitución de los halogenuros de silicio ocurren con mayor facilidad que las de los halogenuros de carbono.

Se conocen todos los tetrahalogenuros de silicio y de germanio, siendo todos ellos compuestos moleculares volátiles. El germanio muestra signos de un efecto de par inerte en el hecho de que también forma dihalogenuros no volátiles. Entre los tetrahalogenuros de silicio el más importante es el tetracloruro, que se prepara mediante reacción directa entre los elementos:

$$Si(s) + 2\ Cl_2(g) \rightarrow SiCl_4(l)$$

Lo halogenuros de silicio y de germanio son ácidos de Lewis suaves y pueden adicionar uno o dos ligantes para dar complejos penta o hexacoordinados:

$$SiF_4(g) + 2\ F^-(ac) \rightarrow SiF_6^{2-}(ac)$$

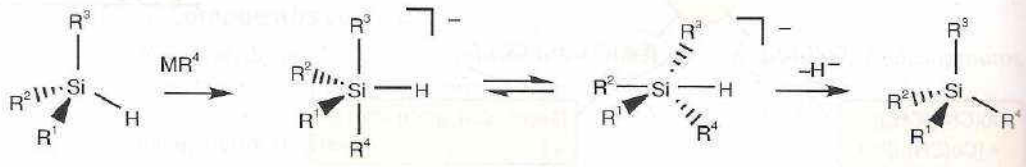
$$GeCl_4(l) + N{\equiv}CCH_3(l) \rightarrow Cl_4GeN{\equiv}CCH_3(s)$$

La hidrólisis de los tetrahalogenuros de silicio y de germanio es rápida y se representa esquemáticamente como sigue:

$$EX_4 + 2\ H_2O \rightarrow EX_4(OH_2)_2 \rightarrow EO_2 + 4\ HX \qquad (E = Si\ o\ Ge,\ X = halógeno)$$

Los tetrahalogenuros de carbono correspondientes son cinéticamente más resistentes a la hidrólisis debido a la falta de acceso al átomo de C estéricamente impedido para formar un complejo acuo intermediario.

Las reacciones sustitución de halosilanos se han estudiado de manera extensa. Las reacciones proceden más fácilmente que para sus análogos de carbono porque un átomo de Si puede expandir con facilidad su esfera de coordinación para acomodar al nucleófilo entrante. La estereoquímica de estas reacciones de sustitución indica que se forma un intermediario pentacoordinado con los sustituyentes electronegativos ocupando la posición axial. Además, los sustituyentes se alejan de la posición axial. El ion H^- es un grupo saliente pobre y los grupos alquilo son aún peores.



Nótese que en esos ejemplos, el sustituyente R^4 remplaza al H con retención de la configuración.

(c) Halogenuros de estaño y de plomo

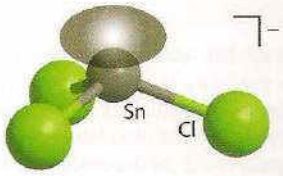
Puntos clave: El estaño forma dihalogenuros y tetrahalogenuros: para el plomo, sólo los dihalogenuros son estables.

La evidencia del efecto de par inerte adquiere mayor relevancia en la química del estaño y el plomo, ya que el estado de oxidación +2 se vuelve cada vez más estable. Las soluciones acuosas y no acuosas de las sales de estaño(II) son agentes reductores suaves muy útiles, pero deben almacenarse en una atmósfera inerte debido a que la oxidación debida al aire es espontánea y rápida.

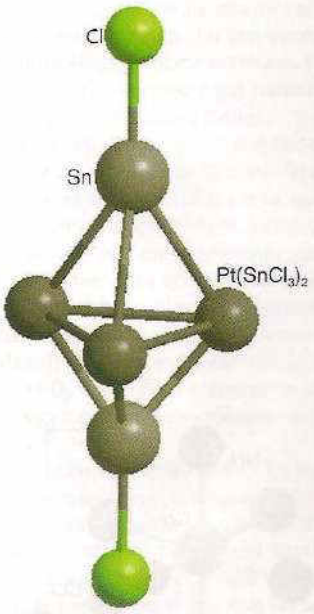
$$Sn^{2+}(ac) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Sn^{4+}(ac) + H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.08\ V$$

Los dihalogenuros y tetrahalogenuros de estaño se conocen bien. El tetracloruro, el tetrabromuro y el tetrayoduro son compuestos moleculares, pero el tetrafluoruro tiene una estructura consistente con un sólido iónico debido a que el pequeño ion F^- permite una estructura hexacoordinada. El tetrafluoruro de plomo puede considerarse un sólido iónico pero, como una manifestación del efecto de par inerte, el $PbCl_4$ es un aceite inestable, covalente y amarillo que se descompone en $PbCl_2$ y Cl_2 a temperatura ambiente. El tetrabromuro y el tetrayoduro de plomo se desconocen, y así los dihalogenuros dominan el panorama de los compuestos de halógeno con plomo. El arreglo de los átomos de halógeno alrededor del átomo metálico central en los dihalogenuros de estaño y de plomo se desvía a menudo de la coordinación tetraédrica u octaédrica simple, lo cual se atribuye a la presencia de un par de electrones sin compartir estereoquímicamente activo. La tendencia a lograr la estructura distorsionada es más pronunciada con el pequeño ion F^-, y con halogenuros más grandes se observan estructuras menos distorsionadas.

Tanto el Sn(IV) como el Sn(II) constituyen una variedad de complejos. Así, el $SnCl_4$ forma iones complejos como $SnCl_5^-$ y $SnCl_6^{2-}$ en solución ácida. En solución no acuosa, diversos donadores interactúan con el ácido de Lewis moderadamente fuerte $SnCl_4$ para formar complejos como *cis*-$SnCl_4(OPMe_3)_2$. En soluciones acuosas y no acuosas, el Sn(II) genera trihalocomplejos, como por ejemplo $SnCl_3^-$, donde la estructura piramidal indica la presencia de un par sin compartir estereoquímicamente activo (**8**). *El ion $SnCl_3^-$ puede actuar como un donador blando* a los iones de los metales *d*. Un ejemplo inusual de esta capacidad es el compuesto cluster de color rojo $Pt_3Sn_8Cl_{20}$, que es bipiramidal trigonal (**9**).



8 $SnCl_3^-$



9 $[(SnCl)_2(Pt(SnCl_3)_2)_3]$

13.7 Compuestos de carbono con oxígeno y azufre

Puntos clave: El monóxido de carbono es un agente reductor clave en la producción de hierro y un ligante común en la química de los metales *d*; el dióxido de carbono es mucho menos importante como ligante y es el anhídrido ácido del ácido carbónico; los compuestos de azufre CS y CS_2 tienen estructuras similares a las de sus análogos de oxígeno.

Los dos óxidos conocidos del carbono son CO y CO_2. Entre los óxidos menos conocidos se encuentra el subóxido de carbono, O=C=C=C=O. Los datos físicos sobre los tres compuestos se resumen en la tabla 13.5. Debe remarcarse que la distancia de enlace en el monóxido de carbono es corta y fuerte (entalpía de enlace de 1 076 kJ mol^{-1}) y la fuerza constante es elevada. Estas características están de acuerdo con la existencia de un triple enlace, como en la estructura de Lewis :C≡O:.

Los usos de CO incluyen la reducción de óxidos metálicos en un alto horno (sección 5.15) y la reacción de desplazamiento (sección 9.3a) para la producción de H_2:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) \rightarrow + H_2(g)$$

Tabla 13.5 Propiedades de algunos óxidos de carbono

Óxido	m.p./°C	b.p./°C	$\tilde{\nu}$(CO)/cm^{-1}		k(CO)/(N m^{-1})	Distancia de enlace/pm	
						CC	CO
CO	−199	−192	2145		1860		113
CO_2		−78	2449	1318	1550		116
OCCCO	−111	7	2200	2290		128	116

En el capítulo 25, donde examinaremos la catálisis, describimos la conversión de monóxido de carbono en ácido acético y aldehídos. La molécula de CO tiene una basicidad de Brønsted muy baja y una acidez de Lewis insignificante hacia los donadores de pares de electrones. Sin embargo, a pesar de su débil acidez de Lewis, el CO es atacado por bases de Lewis fuertes a altas presiones y temperaturas un tanto elevadas. Así, la reacción con iones hidróxido produce el ion formato, HCO_2^-:

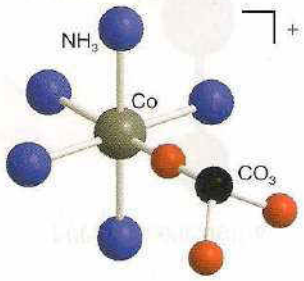
$$CO(g) + OH^-(s) \rightarrow HCO_2^-(s)$$

De manera similar, la reacción con iones metóxido (CH_3O^-) produce el ion acetato, $CH_3CO_2^-$.

El monóxido de carbono es un excelente ligante de los átomos metálicos en estados de oxidación bajos (sección 21.18). Su bien conocida toxicidad es un ejemplo de este comportamiento: se une al átomo de Fe en la hemoglobina y excluye así posibilidad de unión con el O_2, de modo que la víctima se sofoca. Un punto interesante es que puede prepararse H_3BCO a partir de B_2H_6 y CO a altas presiones en un raro ejemplo de coordinación de CO a un ácido de Lewis simple. El BF_3 no puede formar un complejo de estabilidad similar, observación consistente con la clasificación de BH_3 como ácido blando y del BF_3 como ácido duro.

El dióxido de carbono, CO_2, muestra un sinnúmero de diferencias significativas con el monóxido de carbono. El enlace C—O es más largo y las constantes de la fuerza de alargamiento son más pequeñas en el CO_2 que en el CO, lo cual es compatible con los enlaces en CO_2 que son dobles y no triples. El dióxido de carbono es sólo un ácido de Lewis muy débil. Por ejemplo, solamente una pequeña fracción de moléculas constituye complejos con el agua para formar H_2CO_3 en solución acuosa ácida; sin embargo, a un pH más alto, el OH^- se coordina con el átomo de C y forma así el ion hidrogenocarbonato (bicarbonato), HCO_3^-. Esta reacción es muy lenta, y la consecución de un rápido equilibrio entre el CO_2 y el HCO_3^- resulta muy importante para la vida; por ello, esta reacción se ve catalizada por una enzima que contiene Zn llamada hidrarapidez de dióxido de carbono (anhidrasa carbónica, sección 26.8). La enzima acelera la reacción por un factor de alrededor de 10^9.

El dióxido de carbono es una de las moléculas poliatómicas que están involucradas en el **efecto de invernadero.** En este fenómeno, una molécula poliatómica en la atmósfera permite el paso de luz visible, pero, debido a sus absorciones infrarrojas vibracionales, bloquea la inmediata radiación de calor de la Tierra. Hay una marcada evidencia del aumento significativo en el CO_2 atmosférico a partir de la industrialización de la sociedad. En el pasado, la naturaleza había encontrado la manera de estabilizar la concentración de CO_2 atmosférico, en parte por la precipitación de carbonato de calcio en las profundidades oceánicas; sin embargo, al parecer la rapidez de difusión de CO_2 en las aguas profundas es demasiado lenta para compensar el creciente flujo de CO_2 hacia la atmósfera (cuadro 13.3). Hay evidencia convincente del aumento de concentración de gases de invernadero CO_2, CH_4, N_2O y los clorofluorocarbonos, y está claro que están teniendo un impacto en las temperaturas globales.

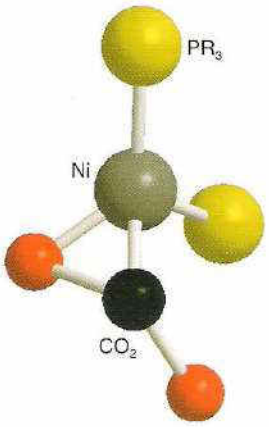


10 $[Co(CO_3)(NH_3)_5]^+$

Las principales propiedades químicas del CO_2 se resumen en la figura 13.9. Tales propiedades se basan en su acidez de Lewis moderada hacia donadores duros, como en la formación de iones CO_3^{2-} en soluciones fuertemente básicas. Ya se mencionó la capacidad del CO_2 para formar piedra caliza y, en consecuencia, para moderar la concentración de CO_2 atmosférico. De manera similar, pueden generarse complejos carbonato de los metales en los cuales CO_3^{2-} es uno de los ligantes (**10**). Estos complejos a menudo son útiles intermediarios debido a que el CO_3^{2-} puede ser desplazado en solución ácida para producir complejos que de otro modo serían difíciles de preparar:

$$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+ + 2\ HF \rightarrow [Co(NH_3)_5F]^{2+} + CO_2 + H_2O + F^-$$

Los complejos de carbonato pueden ser monodentados, como se muestra arriba, o bidentados; en este último caso, el ion CO_3^{2-} tiene un ángulo de indentación pequeño.



11 $[Ni(CO_2)(PR_3)_2]$

Desde una perspectiva económica, una reacción importante del CO_2 es con el amoniaco para producir carbonato de amonio, $(NH_4)_2CO_3$, que a temperaturas elevadas se convierte directamente en urea, $CO(NH_2)_2$, un útil fertilizante, suplemento alimenticio para ganado e intermediario químico. En química orgánica, una reacción sintética común del CO_2 es con reactivos carbaniónicos para producir ácidos carboxílicos.

Los complejos metálicos del CO_2 son conocidos (**11**), pero raros y mucho menos importantes que los carbonilos metálicos. En su interacción con un centro metálico con un estado de oxidación bajo, rico en electrones, la molécula de CO_2 neutra actúa como ácido de Lewis y el enlace es dominado por la donación electrónica del átomo metálico a un orbital π de antienlace de CO_2.

Cuadro 13.3 El ciclo del carbono

El ciclo del carbono es de particular interés debido a los crecientes niveles de dióxido de carbono en la atmósfera terrestre y su potencial para causar el calentamiento global a través de un efecto de invernadero acrecentado. A escala global, el ciclo del carbono biológico no puede analizarse sin considerar también el ciclo del oxígeno (cuadro 15.1). En la figura B13.1 se muestra la relación íntima entre los dos ciclos.

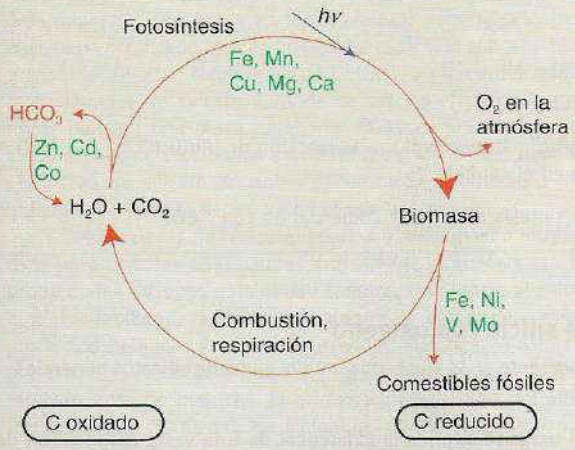
La fotosíntesis involucra la reducción de CO_2 a compuestos orgánicos y la oxidación de H_2O a O_2 (capítulo 26). La fotosíntesis oxigénica está presente en los cloroplastos de plantas superiores, en una diversidad de algas y en las cianobacterias. En efecto, dicha fotosíntesis produce O_2 como subproducto de la oxidación del H_2O. Cuando este proceso ocurrió por vez primera, el O_2 emanado podría haber sido una toxina productora de especies de oxígeno reactivas capaces de destruir a la mayoría de las biomoléculas.

El oxígeno no estaba presente cuando la Tierra se enfrió y se produjo agua líquida por vez primera; en ese momento, el principal gas atmosférico era el CO_2. Los primeros organismos utilizaban la fotosíntesis o *quimiolitotrofía* (reacciones inorgánicas) a fin de producir la energía necesaria para reducir el dióxido de carbono o los iones hidrogenocarbonato a las moléculas orgánicas necesarias para la función celular. El electrón donado en este proceso de reducción no provenía del agua, el donador de electrones predominante de los últimos 2 Ga. Sin embargo, los primeros organismos fotosintéticos del planeta usaban formas mucho más simples de fotosíntesis. Algunos de estos procesos persisten en las bacterias modernas, que usan moléculas como H_2S, S8, tiosulfato, H2 y ácidos orgánicos para reducir al CO_2. Como el suministro de esas moléculas es limitado (en comparación con el agua), la fotosíntesis no oxigénica es capaz de reducir sólo una pequeña fracción del dióxido de carbono. No obstante, una vez que evolucionó la fotosíntesis oxigénica, con H_2O sirviendo como donador de electrones, podría haberse producido la biomasa planetaria y sostenerse en niveles de dos a tres órdenes de magnitud más grandes que antes.

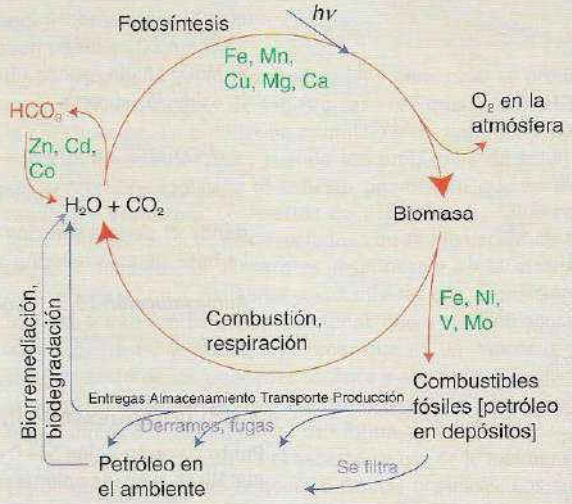
El balance de masa del ciclo biológico en la figura B13.1 no es cuantitativamente completo. Si bien hay producción de CO_2 proveniente de la erupción de volcanes y consumo de CO_2 por exposición a la intemperie de silicatos sólidos, hasta donde concierne al oxígeno y al carbono orgánico, no hay una fuente puramente geoquímica. Por lo tanto, para que el ciclo sea en verdad completo, no tendría que haberse acumulado O_2 jamás: todo el O_2 producido en el lado derecho del ciclo por fotosíntesis sería consumido por la respiración y la combustión. Sin embargo, con cada paso alrededor del ciclo, algo de la biomasa de carbono reducida se hunde en los sedimentos, sobre todo plantas terrestres y algas en cuencas y lagos poco profundos. Esta pequeña cantidad de biomasa que se fue sepultando gradualmente dejó de estar disponible para la oxidación y una parte de ella se convirtió en los combustibles fósiles hidrocarbonados. En una escala de tiempo geológico, esta materia orgánica reducida enterrada se acumuló y se convirtió en carbón, pizarra, petróleo y gas natural, que constituyen nuestras reservas de combustibles fósiles.

Como este carbono reducido está sepultado, ya no puede ser oxidado por el O_2, que comienza a acumularse en la atmósfera. Por ende, durante cientos de millones de años, el proceso que creó nuestras reservas de combustibles fósiles también formó el O_2 de la atmósfera y ayudó a reducir el nivel en un principio alto de CO_2. La acumulación global de O_2 fue lenta en los inicios del planeta debido a las grandes cantidades de hierro(II) presente en los océanos. Este hierro fue oxidado por el CO_2 y produjo formaciones hierro(III) bandeadas. Una vez que el hierro(II) y el azufre reducido se consumieron, el O_2 comenzó a acumularse en la atmósfera y se lograron niveles cercanos a los modernos hace alrededor de 1 Ga.

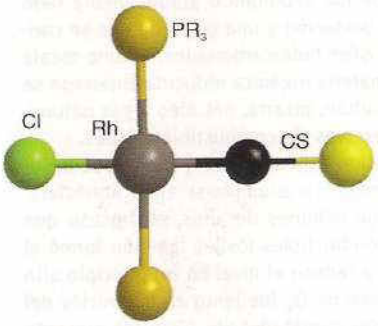
En la actualidad se extraen y queman combustibles fósiles en una escala de tiempo geológico muy breve, alterando así la relación entre oxígeno y carbono. Es obvio que las reacciones de combustión constituyen el factor importante, pero cierta cantidad de petróleo y de gas alcanza la superficie por medio de las actividades naturales y humanas. El petróleo o el gas que no se quema puede degradarse para producir CO_2 y completar el ciclo de carbono mostrado en la figura B13.2. La biodegradación la llevan a cabo organismos aeróbicos que, de manera casi exclusiva, utilizan enzimas dependientes del hierro.



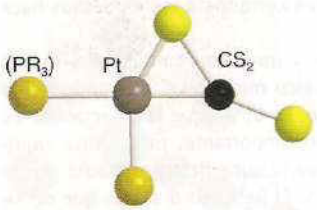
C13.1 Ciclo de carbono biológico.



C13.2 Ciclo de carbono que muestra el efecto del uso de combustibles fósiles.



12 $[RuCl(CS_2)(PR_3)_2]$



13 $[Pt(CS_2)(PR_3)_2]$

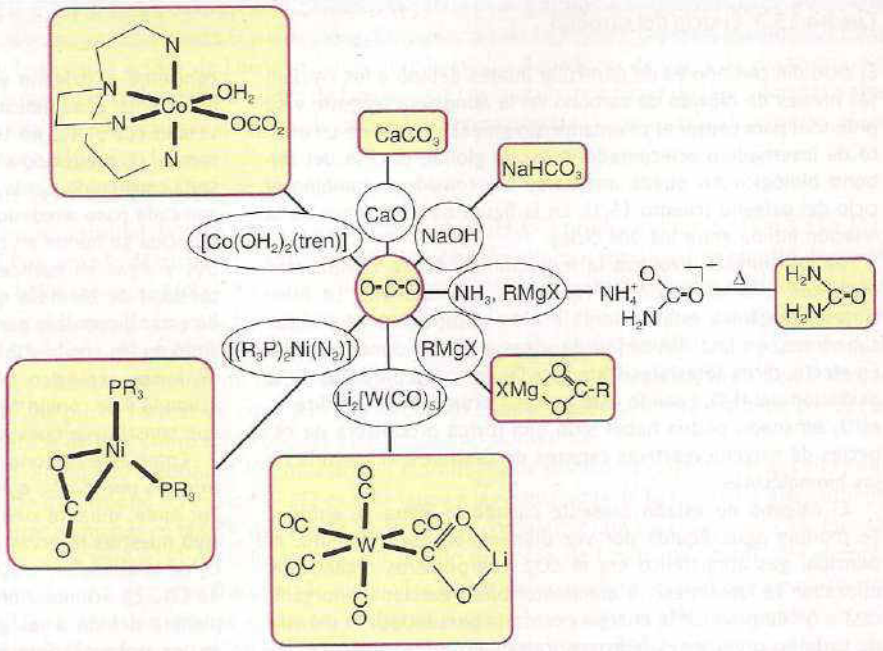


Figura 13.9 Reacciones características del dióxido de carbono.

Se conocen los análogos de azufre del monóxido de carbono y el dióxido de carbono, CS y CS_2. El primero es una molécula transitoria inestable y el segundo es endoérgico ($\Delta_f G^\ominus = +65$ kJ mol^{-1}). Existen algunos complejos de CS (**12**) y de CS_2 (**13**), y sus estructuras son similares a las formadas por CO y CO_2. En solución acuosa básica, el CS_2 experimenta hidrólisis y produce una mezcla de iones carbonato, CO_3^{2-}, y tritiocarbonato, CS_3^{2-}.

Ejemplo 13.3 Proposición de una síntesis que utiliza las reacciones monóxido de carbono

Proponga una síntesis de $CH_3{}^{13}CO_2^-$ que use ^{13}CO, un material de partida para muchos compuestos marcados con carbono 13.

Respuesta Notamos primero que el CO_2 es atacado con facilidad por nucleófilos fuertes como el $LiCH_3$ para producir iones acetato; por consiguiente, un procedimiento apropiado sería oxidar ^{13}CO a $^{13}CO_2$ y luego hacer reaccionar este último con $LiCH_3$. Un agente oxidante fuerte, como el MnO_2 sólido, puede utilizarse en el primer paso para evitar el problema de exceso de O_2 en la oxidación directa.

$$^{13}CO(g) + 2\ MnO_2(s) \xrightarrow{\Delta} {}^{13}CO_2(g) + Mn_2O_3(s)$$

$$4\,{}^{13}CO_2(g) + Li_4(CH_3)_4(et) \rightarrow 4\ Li[CH_3{}^{13}CO_2](et)$$

donde et denota solución en éter (otro método involucra la reacción de $[Rh(I)_2(CO)_2]$ con ^{13}CO. La base de esta reacción se analiza en el capítulo 25).

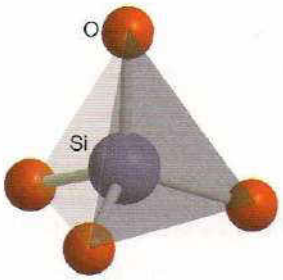
Autoevaluación 13.3 Proponga una síntesis de $D^{13}CO_2^-$ comenzando con ^{13}CO.

13.8 Compuestos simples de silicio con oxígeno

Punto clave: La unión Si—O—Si está presente en la sílice, una amplia gama de silicatos minerales metálicos, y en los polímeros de silicón.

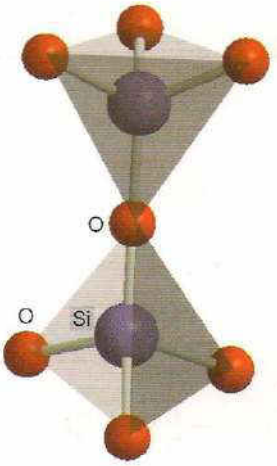
La gran afinidad entre el silicio y el oxígeno explica la existencia de una vasta disposición de silicatos minerales y compuestos de silicio-oxígeno sintéticos que son importantes en la mineralogía, el procesamiento industrial y el laboratorio. Además de las fases raras de alta temperatura,

las estructuras de los silicatos están confinadas a un Si tetracoordinado tetraédrico. Las complicadas estructuras de los silicatos suelen ser más fáciles de comprender si la unidad de SiO_4 se dibuja como un tetraedro con el átomo de Si en el centro y los átomos de O en los vértices. La representación a menudo se recorta dibujando la unidad de SiO_4 como un tetraedro simple en el que los átomos han sido omitidos. Cada átomo de O terminal contribuye con −1 a la carga de la unidad de SiO_4, pero cada átomo de O compartido contribuye con 0. Así, el ortosilicato es $[SiO_4]^{4-}$ (**14**), el disilicato es $[O_3SiOSiO_3]^{6-}$ (**15**) y la unidad de SiO_2 de la sílice no tiene carga porque todos los átomos de O se comparten.

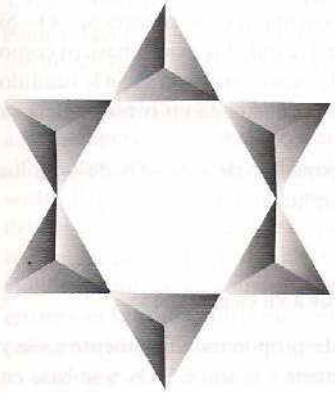


14 $[SiO_4]^{4-}$

Con los principios mencionados de balance de cargas en mente, debe quedar claro que una cadena sin fin de eslabones individuales o un anillo de unidades de SiO_4, que tiene dos átomos de O compartidos por cada átomo de Si, tendrá la fórmula y la carga $[(SiO_2)^{2-}]_n$. Un ejemplo de un compuesto que contiene tal ion metasilicato cíclico es el mineral berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, que contiene el ion $[Si_6O_{18}]^{12-}$ (**16**). El berilo es una fuente importante de berilio; a su vez, la piedra preciosa de la esmeralda consiste en un berilo en el que iones Cr^{3+} se encuentran sustituyendo a algunos de los iones Al^{3+}. Un metasilicato en cadena está presente en el mineral jadeíta, $NaAl(SiO_3)_2$ (**17**), uno de los dos diferentes minerales vendidos como jade, en el cual el color verde surge de trazas de impurezas de hierro. Además de otras configuraciones para la cadena individual, hay silicatos de doble cadena que incluyen la familia de minerales conocidos comercialmente como asbestos (cuadro 13.4).



15 $[Si_2O_7]^{6-}$



16 $[Si_6O_{18}]^{12-}$

17 $[SiO_3]_n$

Cuadro 13.4 Asbestos

Asbesto es un término genérico que se aplica a seis tipos de fibras minerales presentes en la naturaleza, aunque sólo tres de ellas han encontrado aplicaciones comerciales. El asbesto blanco, o crisotilo, tiene la fórmula $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ y posee una estructura de láminas de silicato. Cuando se ven en el microscopio, las fibras parecen una masa enredada. El asbesto café, amosita, y el asbesto azul, crocidolita, son anfíboles, los cuales tienen una estructura de silicato de doble cadena y se asemejan a agujas individuales cuando se les ve en el microscopio.

Todas las fibras tienen propiedades que las hacen muy atractivas para diversas aplicaciones industriales y domésticas. Estas propiedades incluyen estabilidad térmica, resistencia al calor, no biodegradabilidad, resistencia al ataque de una amplia gama de productos químicos y baja conductividad eléctrica. El asbesto se usa con más frecuencia por sus propiedades térmicas o para el reforzamiento de matrices. El primer uso registrado del asbesto fue en el año 2000 a.C. en Finlandia, donde se le utilizó para reforzar objetos de cerámica. Marco Polo empleó fibras de asbesto como material resistente al fuego. La demanda de asbesto creció durante la Revolución Industrial y para 1900 se producían en gran escala láminas de asbesto-cemento que se utilizaban en la construcción. La producción mundial creció durante el siglo xx hasta la década de 1960, cuando los problemas de salud asociados con la exposición al asbesto provocaron que su uso se redujera o prohibiera. Los efectos del asbesto en la salud consisten en males respiratorios asociados con la inhalación de fibras largas y delgadas. El asbesto es responsable de la asbestosis, que es una fibrosis pulmonar resultante de una exposición prolongada e intensa; de cáncer pulmonar, que a menudo acompaña a la asbestosis; y del mesotelioma, que es un cáncer raro del recubrimiento de las cavidades torácica y abdominal. El efecto en la salud de cada tipo de asbesto no es el mismo. Las variedades más dañinas son los anfíboles con forma de aguja.

En la actualidad, cuando el asbesto se usa se le mantiene dentro de una matriz como cemento o resinas orgánicas. Los sustitutos del asbesto en aplicaciones aislantes térmicas incluyen la fibra de vidrio y la vermiculita. En aplicaciones fibra-cemento se utiliza fibra de celulosa o fibras sintéticas como el polipropileno.

Ejemplo 13.4 Determinación de la carga en un silicato cíclico

Dibuje la estructura y determine la carga en el silicato aniónico cíclico $[Si_3O_9]^{n-}$.

Respuesta El ion es un anillo de seis miembros con átomos de Si y O alternantes y seis átomos de O terminales, dos en cada átomo de Si. Como cada átomo de O terminal aporta −1 a la carga, la carga global es −6. Desde otra perspectiva, los números de oxidación convencionales del silicio y el oxígeno, +4 y −2 respectivamente, también indican una carga de −6 para el anión.

Autoevaluación 13.4 Repita la pregunta para el anión cíclico $[Si_4O_{12}]^{n-}$.

La sílice y muchos silicatos cristalizan con lentitud. Si se enfría el material fundido con una rapidez apropiada, en vez de cristales podrán obtenerse sólidos amorfos, conocidos como **vidrios**. En algunos aspectos, tales vidrios recuerdan a los líquidos. Como ocurre con muchos líquidos, sus estructuras están ordenadas a distancias de sólo unos cuantos espaciamientos interatómicos (como dentro de un tetraedro de SiO_4 sencillo); sin embargo, a diferencia de los líquidos, sus viscosidades son muy altas y para propósitos más prácticos se comportan como sólidos.

La composición de los vidrios de silicato tiene una fuerte influencia en sus propiedades físicas. Por ejemplo, el cuarzo fundido (SiO_2 amorfo) se suaviza a alrededor de los 1 300° C, el vidrio de borosilicato (que contiene óxido de boro, sección 12.5) se ablanda a aproximadamente 800° C, y el vidrio de sosa y cal (*soda-lime*) se reblandece a temperaturas aún más bajas. La variación en el punto de fusión puede entenderse tomando en cuenta que las uniones Si—O—Si en vidrios de silicato forman la estructura que imparte rigidez. Cuando los óxidos básicos como Na_2O y CaO se incorporan (como en un vidrio de sosa y cal), reaccionan con el SiO_2 fundido y convierten las uniones Si—O—Si en grupos terminales SiO, reduciendo en consecuencia su temperatura de ablandamiento.

Podemos encontrar propiedades muy diferentes para el esqueleto de —Si—O—Si— en los polímeros de silicón, que se describen más adelante en este capítulo.

13.9 Óxidos de germanio, estaño y plomo

Punto clave: El óxido +2 se vuelve más estable al descender de Ge a Pb en el grupo.

El óxido de germanio(II), GeO, es un agente reductor y se desproporciona fácilmente a Ge y GeO_2, mientras que el óxido de germanio (IV), GeO_2, se asemeja a la sílice, SiO_2, y se basa en unidades de GeO_4 tetracoordinadas tetraédricas. También existe en una forma cristalina hexacoordinada con una estructura parecida al rutilo y una forma vítrea parecida a la sílice fundida. Se conocen también los análogos de germanio de los silicatos y de los aluminosilicatos (sección 13.13).

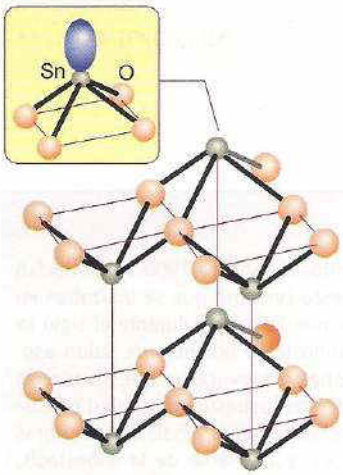


Figura 13.10 Estructura de SnO azul-negro que muestra las capas paralelas de unidades de SnO_4 piramidales de base cuadrada.

El óxido de estaño(II), SnO, se presenta en un par de estructuras polimórficas. En la forma azul-negra, los iones Sn(II) son tetracoordinados (figura 13.10), pero los iones O^{2-} alrededor del Sn(II) se ubican en un cuadrado a un lado con el par sin compartir en el Sn, apuntando hacia fuera del cuadrado. Esta estructura puede racionalizarse mediante la presencia de un par sin compartir estereoquímicamente activo en el átomo metálico y puede describirse como fluorita (sección 3.9) con capas alternantes de aniones faltantes. La forma roja del SnO tiene una estructura similar y puede convertirse en la forma azul-negra mediante calor, presión y tratamiento con álcali. Ambas formas se oxidan con facilidad a SnO_2 cuando se calientan en el aire.

Cuando se calienta en ausencia de aire, SnO se desproporciona en Sn y SnO_2. Este último se encuentra presente en la naturaleza como el mineral casiterita y tiene una estructura de rutilo (sección 3.9); además, posee baja solubilidad en vidrios y superficies lisas y se utiliza en grandes cantidades para lograr opacidad y como portador de pigmento en materiales de cerámica para hacerlos menos transparentes.

Los óxidos de plomo son muy interesantes tanto desde el punto de vista fundamental como desde el tecnológico. La forma roja de PbO tiene la misma estructura que el SnO azul-negro con un par sin compartir estereoquímicamente activo (figura 13.10). El plomo también forma óxidos en estados de oxidación mezclados. El más conocido es el "plomo rojo" o "minio", Pb_3O_4, que contiene Pb(IV) en un ambiente octaédrico y Pb(II) en un ambiente hexacoordinado irregular. La asignación de los diferentes números de oxidación al plomo en esos dos sitios se basa en distancias de PbO más cortas para el átomo identificado como Pb(IV). La forma marrón del

Cuadro 13.5 La batería de plomo-ácido

La química de la batería de plomo-ácido es notable porque, además de ser la batería recargable más exitosa, ilustra el papel que desempeñan tanto la cinética como la termodinámica en la operación de celdas.

En su estado de carga completa, el material activo en el cátodo es PbO_2 y en el ánodo es plomo metálico; el electrolito es ácido sulfúrico diluido. Un rasgo de este arreglo es que los reactivos y productos con contenido de plomo en ambos electrodos son insolubles. Cuando la celda produce corriente, la reacción en el cátodo es la reducción de Pb(IV) como PbO_2 a Pb(II), que en presencia de ácido sulfúrico se deposita en el electrodo como $PbSO_4$ insoluble:

$$PbO_2(s) + HSO_4^-(ac) + 3\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2\ H_2O(1)$$

En el ánodo, el plomo se oxida a Pb(II), que también se deposita como el sulfato:

$$Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + 2\ e^-$$

La reacción global es

$$PbO_2(s) + 2\ HSO_4^-(ac) + 2\ H^+(ac) + Pb(s) \rightarrow 2\ PbSO_4(s) + 2\ H_2O(1)$$

La diferencia potencial de alrededor de 2 V es notoriamente alta para una celda en la cual se usa un electrolito acuoso, y excede en gran medida el potencial para la oxidación de agua a O_2, que es de 1.23 V. El éxito de la batería se basa en los altos sobrepotenciales (y, por lo tanto, sus rapideces bajas) de oxidación del H_2O en PbO_2 y de reducción del H_2O en el plomo.

óxido de plomo(IV), PbO_2, cristaliza con la estructura tipo de rutilo. Este óxido es un componente del cátodo de una batería de plomo-ácido (cuadro 13.5).

13.10 Compuestos con nitrógeno

Puntos clave: El ion cianuro, CN^-, forma complejos con muchos iones metálicos *d*; su coordinación con los sitios activos de enzimas como citocromo *c* oxidasa es el origen de su alta toxicidad.

El cianuro de hidrógeno, HCN, se produce en grandes cantidades por la combinación catalítica a alta temperatura de metano y amoniaco y se utiliza como intermediario en la síntesis de muchos polímeros comunes, como el poli(metacrilato de metilo) y el poliacrilonitrilo. Es altamente volátil (b.p. 26° C) y, al igual que el ion CN^-, muy venenoso. En algunos aspectos, la toxicidad del ion CN^- es similar a la de la molécula de CO isoelectrónica, ya que ambas forman complejos con moléculas de porfirina-hierro. Sin embargo, mientras que el CO se une al Fe en la hemoglobina y causa inanición de oxígeno, el CN^- se dirige al sitio activo de la citocromo *c* oxidasa (la enzima en la mitocondria que reduce el oxígeno a agua), lo cual da como resultado un rápido y catastrófico colapso en la producción de energía.

A diferencia del ligante neutro CO, el ion CN^- con carga negativa es una base de Brønsted fuerte ($pK_a = 9.4$) y un aceptor π ácido de Lewis mucho más pobre. Por consiguiente, su química de coordinación está asociada principalmente con iones metálicos en estados de oxidación positivos, como con Fe^{2+} en el complejo hexacianoferrato(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

18 Cianógeno, $(CN)_2$

El gas cianógeno, $(CN)_2$ (**18**), tóxico e inflamable, se conoce como un **seudohalógeno** debido a su similitud con un halógeno. Se disocia para dar radicales ·CN y forma compuestos de interseudohalógeno. De manera similar, el CN^- es un ejemplo de **ion seudohalogenuro** (sección 16.3).

La reacción directa del silicio y el nitrógeno gaseoso a altas temperaturas produce nitruro de silicio, Si_3N_4. Esta sustancia es muy dura e inerte y se emplea en materiales de cerámica de alta temperatura. En la actualidad, los proyectos de investigación industrial se centran en el uso de compuestos de organosilicio-nitrógeno adecuados que puedan experimentar pirólisis para producir fibras y otras formas de nitruro de silicio. Cuando el SiO_2 se calienta con carbono, se desprende CO y se forma carburo de silicio, SiC. Este material muy duro se utiliza ampliamente como el abrasivo *carborundo*.

La trisililamina, $(H_3Si)_3N$, el análogo de silicio de la trimetilamina, tiene una basicidad de Lewis muy baja con una estructura plana, o es fluxional con una barrera de inversión muy baja. La baja basicidad y la estructura plana se han atribuido a la participación de orbitales *d* en el enlace, permitiendo la hibridación sp^2 alrededor del nitrógeno y la deslocalización del par no compartido por medio de un enlace de tipo π. Sin embargo, cálculos recientes de mecánica cuántica indican que si bien los orbitales *d* desempeñan un cierto papel en la deslocalización, no son los responsables de la estructura plana. Debido a que la electronegatividad del Si es más baja que la del C, el enlace Si—N es más polar que el enlace C—N. Esta diferencia lleva a una repulsión electrostática de amplio intervalo entre los grupos sililo en la trisililamina y, por consiguiente, a una estructura plana.

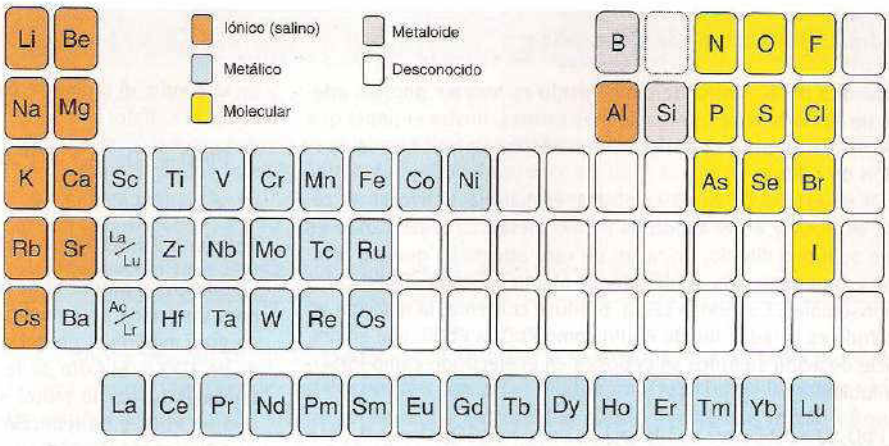


Figura 13.11 Distribución de los carburos en la tabla periódica. Se incluyen compuestos moleculares de carbono para completar, pero no son carburos.

13.11 Carburos

Los numerosos compuestos binarios de carbono con metales y metaloides, los *carburos*, se clasifican como sigue:

Carburos salinos, que son sólidos muy iónicos y están formados por elementos de los grupos 1 y 2 y por aluminio.

Carburos metálicos, que tienen una conductividad y lustre metálicos y están constituidos por los elementos del bloque *d*.

Carburos metaloides, que son sólidos covalentes duros formados por el boro y el silicio.

La figura 13.11 resume la distribución de los diferentes tipos en la tabla periódica; también incluye compuestos moleculares binarios de carbono con elementos electronegativos, que por lo general no son considerados carburos. Esta clasificación es muy útil para correlacionar propiedades químicas y físicas, si bien (como ocurre con mucha frecuencia en química inorgánica) a veces las fronteras son indistintas.

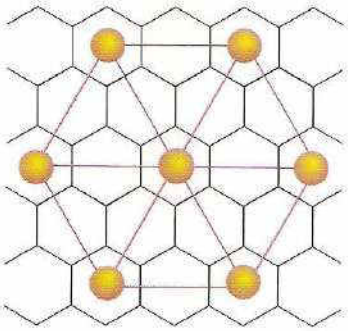


Figura 13.12 En KC_8, un compuesto de intercalación de grafito, los átomos de potasio se ubican en un arreglo simétrico entre los planos (véase la figura 13.3 para una vista paralela de los planos).

(a) Carburos salinos

Puntos clave: Los compuestos metal-carbono de metales altamente electropositivos son salinos; los carburos de los no metales son semiconductores mecánicamente duros.

Los carburos salinos de los metales de los grupos 1 y 2 pueden dividirse en tres subcategorías: **compuestos de intercalación de grafito**, como KC_8, **dicarburos** (o *acetiluros*), que contienen el anión C_2^{2-}, y los carburos, que contienen formalmente el anión C^{4-}.

Los compuestos de intercalación de grafito están formados por los metales del grupo 1 (sección 13.3). Se constituyen por medio de un proceso redox y específicamente por la reacción de grafito con vapores de los metales alcalinos o con una solución del metal en amoniaco. Por ejemplo, el contacto entre el grafito y el vapor de potasio en un tubo sellado a 300° C lleva a la formación de KC_8, en el cual los iones del metal alcalino se ubican en un arreglo ordenado entre los planos de grafito (figura 13.12). Puede prepararse una serie de compuestos de intercalación metal alcalino-grafito con diferentes proporciones metal:carbono, incluidos KC_8 y KC_{16}.

Los dicarburos están formados por una amplia variedad de metales electropositivos, entre ellos los de los grupos 1 y 2 (sección 11.6) y los lantanoides. El ion C_2^{2-} tiene una distancia C—C muy corta en algunos dicarburos (por ejemplo, 119 pm en CaC_2), que es compatible con la presencia de un triple enlace $[C{\equiv}C]^{2-}$ isoelectrónico con $[C{\equiv}N]^-$ y $N{\equiv}N$. Algunos dicarburos tienen una estructura relacionada con la de la sal gema, pero el reemplazo del ion Cl^- esférico por el ion $[C{\equiv}C]^{2-}$ trae como consecuencia una elongación del cristal a lo largo de un eje y a una simetría tetragonal resultante (figura 13.13). El enlace C—C es mucho más largo en los dicarburos lantanoides, lo cual sugiere que para ellos la estructura de triple enlace simple no es una buena aproximación.

Los carburos como Be_2C y Al_4C_3 están entre los salinos y los metaloides, y el ion C aislado es sólo formalmente C^{4-}. La existencia de un enlace direccional al átomo de C en los carburos en general (como distinto del carácter no direccional esperado para un enlace puramente iónico)

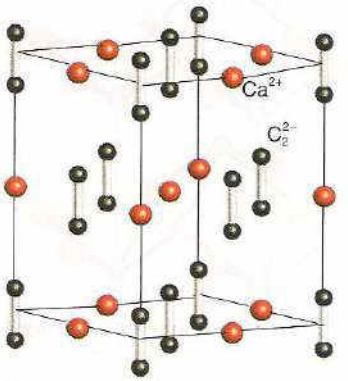


Figura 13.13 Estructura del carburo de calcio. Nótese que esta estructura tiene una similitud con la estructura de la sal gema. Como C_2^{2-} no es esférico, la celda es alargada siguiendo un eje. Por lo tanto, este cristal es tetragonal y no cúbico.

queda de manifiesto por las estructuras cristalinas de los carburos poseedores del ion C^{4-}, que no son las esperadas para el empaquetamiento simple de iones esféricos.

Las principales rutas sintéticas para obtener los carburos salinos y acetiluros de los grupos 1 y 2 son francas:

Reacción directa entre los elementos a altas temperaturas:

$$Ca(l) + 2\,C(s) \xrightarrow{>2000^\circ C} CaC_2(s)$$

La formación de compuestos de intercalación de grafito es otro ejemplo de reacción directa, si bien se lleva a cabo a temperaturas mucho más bajas. La reacción de intercalación es más fácil porque no se rompe ningún enlace covalente CC cuando un ion se desliza entre las capas de grafito.

Reacción entre un óxido metálico y carbono a alta temperatura:

$$CaO(l) + 3\,C(s) \xrightarrow{2000^\circ C} CaC_2(l) + CO(g)$$

El carburo de calcio crudo se prepara en hornos eléctricos mediante este método. El carbono sirve lo mismo como agente reductor para eliminar oxígeno que como fuente de carbono para formar este dicarburo.

Reacción entre el etino (acetileno) con una solución de un metal en amoniaco:

$$2\,Na(am) + C_2H_2(g) \rightarrow Na_2C_2(s) + H_2(g)$$

Esta reacción procede en condiciones suaves y deja intactos los enlaces carbono-carbono de la materia prima. Como la molécula de acetileno es un ácido de Brønsted muy débil ($pK_a = 25$), la reacción puede considerarse de tipo redox entre un metal muy activo y un ácido débil para producir H_2 (con H^+ como agente oxidante) y el dicarburo metálico.

Los carburos salinos tienen una alta densidad electrónica sobre el carbono, de modo que se oxidan y protonan con facilidad. Por ejemplo, el carburo de calcio reacciona con el agua (un ácido débil) para producir acetileno:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + HC{\equiv}CH(g)$$

Esta reacción puede entenderse fácilmente como la transferencia de un protón de un ácido de Brønsted (H_2O) a la base conjugada (C_2^{2-}) de un ácido más débil ($HC{\equiv}CH$). De manera similar, la hidrólisis controlada o la oxidación del compuesto de intercalación de grafito KC_8 regenera al grafito y produce el hidróxido o el óxido del metal:

$$2\,KC_8(s) + 2\,H_2O(g) \rightarrow 16\,C(\text{grafito}) + 2\,KOH(s) + H_2(g)$$

(b) Carburos metálicos

Punto clave: Los carburos de los metales *d* suelen ser materiales duros con el átomo de carbono rodeado octaédricamente por átomos del metal.

Los metales *d* constituyen la clase de carburos más extensa. En algunas ocasiones se les conoce como **carburos intersticiales** debido a que sus estructuras están a menudo relacionadas con las de los metales que han sufrido inserción de átomos de C en huecos octaédricos. Sin embargo, esta nomenclatura puede hacer pensar erróneamente que los carburos metálicos no son compuestos legítimos. De hecho, la dureza y otras propiedades de los carburos metálicos demuestran que el fuerte enlace metal-carbono está presente en ellos. Algunos de estos carburos son materiales útiles desde el punto de vista comercial; por ejemplo, el carburo de tungsteno (WC) se utiliza para fabricar herramientas de corte y aparatos de alta presión como los que se emplean para producir diamantes. La cementita, Fe_3C, es un constituyente importante del acero y del hierro forjado.

Los carburos metálicos de composición MC tienen un arreglo de los átomos metálicos fcc o hcp con los átomos de C situados en los huecos octaédricos. El arreglo fcc da como resultado una estructura tipo de sal gema. Los átomos de C en carburos de composición M_2C ocupan sólo la mitad de los huecos octaédricos entre los átomos metálicos empacados de manera compacta. Un átomo de C en un hueco octaédrico está formalmente **hipercoordinado** (es decir, tiene un número de coordinación inusualmente alto) debido a que se halla rodeado por seis átomos del metal; sin embargo, este enlace puede expresarse en términos de orbitales moleculares deslocalizados formados a partir de los orbitales C2*s* y C2*p* y los orbitales *d* (y quizás otros orbitales de valencia) de los átomos metálicos circundantes.

Se ha encontrado de manera empírica que la formación de compuestos simples en los cuales el átomo de C reside en el hueco octaédrico de una estructura compacta se presenta cuando $r_C/r_M < 0.59$, donde r_C es el radio covalente del C y r_M el radio metálico de M. Esta relación también se observa en los compuestos metálicos que contienen nitrógeno u oxígeno.

13.12 Siliciuros

Puntos clave: Los compuestos de silicio-metal (siliciuros) contienen Si aislado, unidades de Si_4 tetraédricas o redes hexagonales de átomos de Si.

El silicio, al igual que sus vecinos boro y carbono, forma una amplia variedad de compuestos binarios con los metales. Algunos de estos **siliciuros** contienen átomos de Si aislados. Por ejemplo, la estructura del ferrosilicio, Fe_3Si, que desempeña un importante papel en la fabricación del acero, puede verse como un arreglo fcc de átomos de Fe con algunos átomos reemplazados por Si. A su vez, compuestos como K_4Si_4 contienen aniones tipo cluster tetraédricos aislados $[Si_4]^{4-}$ que son isoelectrónicos con el P_4. Muchos de los elementos del bloque *f* forman compuestos cuya fórmula es MSi_2, los cuales poseen las capas hexagonales que adoptan la estructura AlB_2 mostrada en la figura 12.8.

Compuestos extendidos de silicio-oxígeno

Además de formar compuestos binarios simples con el oxígeno, el silicio constituye una amplia gama de sólidos reticulares extendidos que tienen múltiples aplicaciones en la industria. Los aluminosilicatos están presentes en la naturaleza como arcillas, minerales y rocas. Los aluminosilicatos de zeolita se utilizan profusamente como mallas moleculares, catalizadores y materiales de soporte de catalizadores.

13.13 Aluminosilicatos

Punto clave: El aluminio puede reemplazar al silicio en una estructura de silicato para formar un aluminosilicato.

Es posible una diversidad estructural aún mayor que la exhibida por los silicatos mismos cuando los átomos de Al reemplazan algunos de los átomos de Si. Los **aluminosilicatos** resultantes son, en gran medida, responsables de la abundante variedad del mundo mineral. Ya vimos que en la alúmina γ los iones Al^{3+} están presentes tanto en huecos octaédricos como tetraédricos (sección 3.3). Esta versatilidad se traspasa a los aluminosilicatos, donde el Al puede sustituir al Si en sitios tetraédricos, ingresar en un ambiente octaédrico externo al esqueleto de silicato o, más raro aún, presentarse con otros números de coordinación. Como el aluminio existe como Al(III), su presencia en lugar de Si(IV) en un aluminosilicato produce una carga global negativa en una unidad. Por consiguiente, se requiere un catión adicional, como H^+, Na^+ o $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, por cada átomo de Al que reemplaza uno de Si. Como veremos más adelante, estos cationes adicionales tienen un profundo efecto sobre las propiedades de los materiales.

(a) Aluminosilicatos en capas y tridimensionales

Punto clave: Los aluminosilicatos en capas frágiles son los constituyentes principales de la arcilla y algunos minerales comunes.

Muchos minerales importantes son variedades de aluminosilicatos en capas que también contienen metales como litio, magnesio y hierro: éstos incluyen la arcilla, el talco y varias micas. En una clase de aluminosilicato en capas, la unidad repetidora consiste en una capa de silicato con la estructura mostrada en la figura 13.14. Un ejemplo de aluminosilicato simple de este tipo (simple en el sentido de que no hay elementos adicionales) es el mineral caolinita, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, que se usa comercialmente como arcilla china. Las capas eléctricamente neutras se mantienen juntas por medio de enlaces de hidrógeno más bien débiles, de modo que el mineral se despega con facilidad e incorpora agua entre las capas.

Una clase más extensa de aluminosilicatos posee iones Al^{3+} dispuestos en el centro de un emparedado con capas de silicatos (figura 13.15), siendo un mineral de éstos la pirofilita, $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$. El mineral talco, $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$, se obtiene cuando tres iones Mg^{2+} reemplazan dos iones Al^{3+} en los sitios octaédricos. En el talco (y en la pirofilita) las capas repetidoras

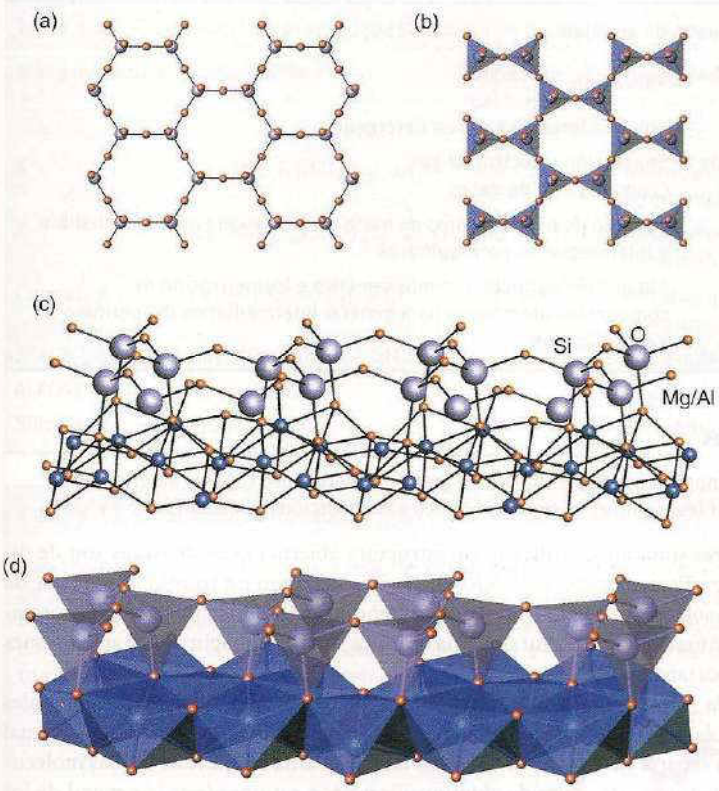


Figura 13.14 (a) Red de tetraedros de SiO_4 con un átomo de O en la parte superior de cada átomo de Si proyectado hacia el observador y (b) sus representaciones tetraédricas. (c) Vista lateral de la red de arriba, con un O/Si incorporado en una red de octaedros de MO_6 y (d) su representación poliédrica. Esta estructura es para el mineral crisotilo, para el cual M es Mg. Cuando M es Al^{3+} y cada uno de los átomos de la parte inferior es reemplazado por un grupo OH, esta estructura se asemeja a la de la arcilla mineral 1:1 caolinita.

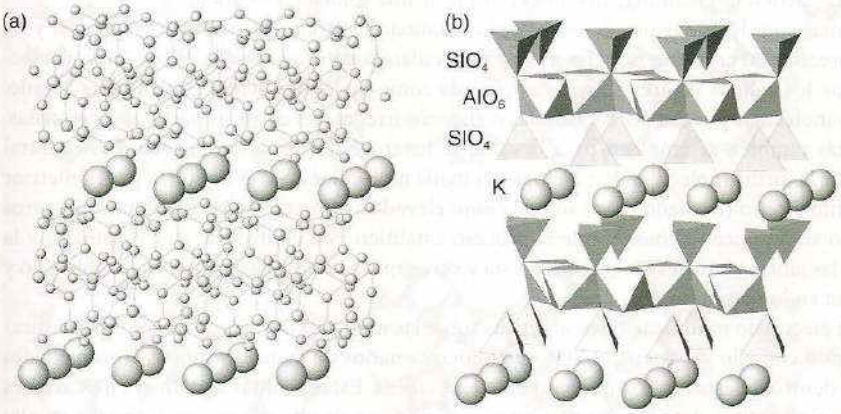


Figura 13.15 (a) Estructura de arcillas minerales 2:1 como la mica moscovita $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, en la cual un K^+ reside entre las capas cargadas (los sitios catiónicos son intercambiables), el Si^{4+} reside en sitios de tetracoordinación, y el Al^{3+} lo hace en sitios de hexacoordinación. (b) La representación poliédrica. En el talco, los iones Mg^{2+} ocupan los sitios octaédricos y los átomos de O ubicados en las partes superior e inferior son reemplazados por grupos OH.

son neutras y, como resultado de ello, el talco fácilmente se despega entre ellas. Esta estructura explica la sensación resbaladiza tan familiar que posee el talco.

La mica moscovita, $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, tiene capas cargadas debido a que un átomo de Al(III) sustituye a uno de Si(IV) en la estructura de la pirofilita. La carga negativa resultante es compensada por un ion K^+ que se ubica entre las capas repetidoras. Debido a su cohesión electrostática, la muscovita no es suave como el talco, sino que se fractura con facilidad dando lugar a placas. Las capas con mayor valor de carga que cuentan con iones con carga de 2+ entre ellas conducen a una mayor dureza.

Hay muchos minerales basados en una estructura de aluminosilicato tridimensional; por ejemplo los *feldespatos,* que constituyen la clase más importante de minerales constituyentes de las rocas (y que contribuyen a la formación de granito), pertenecen a esta clase. Las estructuras de aluminosilicato de los feldespatos se construyen al compartir todos los vértices de los tetraedros de SiO_4 o AlO_4. Las cavidades en esta red tridimensional acomodan iones como K^+ y Ba^{2+}. Dos ejemplos son los feldespatos ortoclasa, $KAlSi_3O_8$, y la albita, $NaAlSi_3O_8$.

Tabla 13.6 Algunos usos de zeolitas

Función	Aplicación
Intercambio iónico	Ablandadores de agua en detergentes
Absorción de moléculas	Separación selectiva de gas Cromatografía de gases
Ácido sólido	Craqueo de hidrocarburos de masa molar elevada para combustible e intermediarios petroquímicos
	Alquilación estructuralmente selectiva e isomerización de compuestos aromáticos para generar intermediarios del petróleo y de polímeros

(b) Mallas moleculares

Punto clave: Los aluminosilicatos de zeolita tienen grandes cavidades o canales abiertos que generan propiedades útiles, como el intercambio iónico y la absorción molecular.

Las **mallas moleculares** son aluminosilicatos de estructura abierta cuyas aberturas son de dimensiones moleculares. Estas sustancias "microporosas" representan un triunfo importante de la química del estado sólido, ya que su síntesis y el entendimiento de sus propiedades combinan desafiantes determinaciones estructurales, una química sintética imaginativa y aplicaciones prácticas que son importantes.

El nombre de *malla* (o *tamiz*) *molecular* proviene de la observación de que esos materiales adsorben sólo moléculas más pequeñas que las dimensiones de la abertura, debido a lo cual pueden utilizarse para separar moléculas de distintos tamaños. Una subclase de mallas moleculares, las *zeolitas*,[2] tienen una estructura de aluminosilicato con cationes (por lo general de los grupos 1 o 2) atrapados en túneles o jaulas. Además de su función como tamices moleculares, las zeolitas pueden intercambiar sus iones por los de una solución circundante.

Las jaulas son definidas por la estructura cristalina, de modo que son muy regulares y de tamaño preciso. En consecuencia, las mallas moleculares capturan moléculas con mayor selectividad que los sólidos de área superficial elevada como la gel de sílice o el carbono activado, donde las moléculas pueden ser capturadas en huecos irregulares entre las partículas pequeñas. Las zeolitas también se emplean para la catálisis heterogénea de la modificación estructural selectiva de la forma molecular. Por ejemplo, la malla molecular ZSM-5 se utiliza para sintetizar 1,2-dimetilbenceno (*o*-xileno) para su uso como elevador del octanaje en gasolinas. Los otros xilenos no se producen debido a que el proceso catalítico está controlado por el tamaño y la forma de las jaulas y túneles en la zeolita. Ésta y otras aplicaciones se resumen en la tabla 13.6 y se analizan en los capítulos 23 y 25.

Se han efectuado modificaciones sintéticas sobre las múltiples variedades de zeolitas naturales, logrando con ello producir zeolitas que tienen tamaños de jaula específicos y propiedades químicas dentro de éstas que son igualmente específicas. Estas zeolitas sintéticas en ocasiones se preparan a presión atmosférica, pero más a menudo se producen en una autoclave de alta presión. Sus estructuras abiertas parecen formar en su derredor cationes hidratados u otros cationes grandes, como los iones NR_4^+ introducidos en la mezcla de reacción. Por ejemplo, se puede llevar a cabo una síntesis si se calienta sílice coloidal a 100-200° C en una autoclave con una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio. El producto microcristalino, que tiene la composición típica $[N(C_3H_7)_4]OH(SiO_2)_{48}$, se convierte en una zeolita al consumirse el C, H y N del catión amonio cuaternario a 500° C en aire. Las zeolitas de aluminosilicatos se preparan al adicionar alúmina con un área superficial elevada en los materiales de partida.

Una amplia gama de zeolitas se ha preparado variando los tamaños de la jaula y del cuello de botella (tabla 13.7). Sus estructuras (cuadro 13.6) están basadas en unidades de MO_4 aproximadamente tetraédricas, que en la gran mayoría de los casos son de SiO_4 y AlO_4. Como las estructuras involucran muchas de esas unidades tetraédricas, es práctica común abandonar

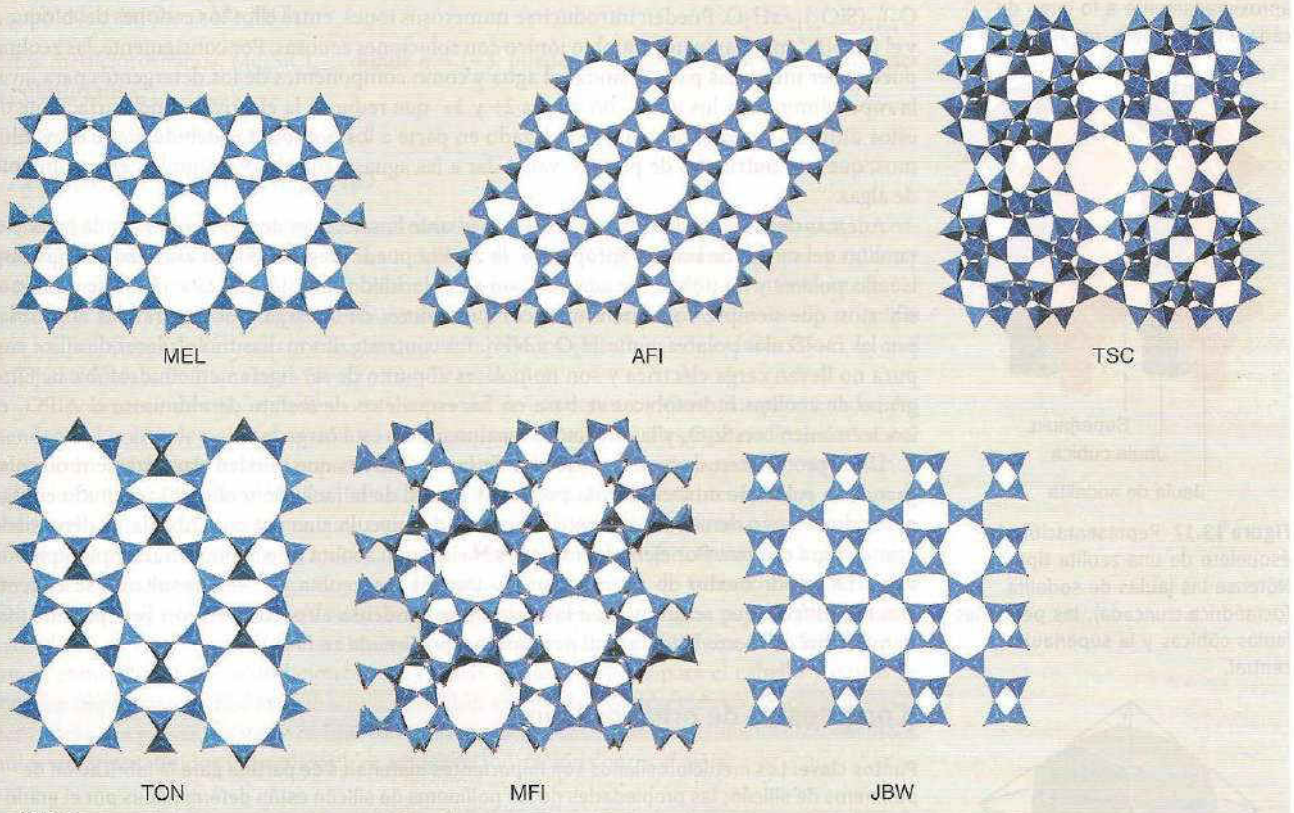
[2] El nombre *zeolita* deriva de un término griego que significa "piedra hirviente". Los geólogos encontraron que ciertas rocas parecían hervir cuando se sometían a la flama de un soplete.

Tabla 13.7 Composición y propiedades de algunas mallas moleculares

Malla molecular	Composición	Diámetro del cuello de botella/pm	Propiedades químicas
A	$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$	400	Absorbe moléculas pequeñas; intercambiador iónico, hidrofílico
X	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$	800	Absorbe moléculas de tamaño medio; intercambiador iónico, hidrofílico
Chabasita	$Ca_2(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot xH_2O$	400–500	Absorbe moléculas pequeñas; intercambiador iónico, hidrofílico
ZSM-5	$Na_3(AlO_2)_3(SiO_2)_{93}] \cdot xH_2O$	550	Moderadamente hidrofílico
ALPO-5	$AlPO_4 \cdot xH_2O$	800	Moderadamente hidrofílico
Silicalita	SiO_2	600	Hidrofóbico

Cuadro 13.6 Estructuras de zeolita

Las zeolitas tienen una amplia gama de estructuras. La figura de abajo muestra representaciones poliédricas de seis diferentes esqueletos de zeolita; el código de tres letras ubicado debajo de cada estructura se usa para clasificar y distinguir a estas estructuras. En cada caso, sólo los tetraedros de TO_4 que forman el esqueleto aparecen en azul: los átomos que no pertenecen al esqueleto, como los cationes que balancean la carga y las moléculas de agua, se omiten para mostrar la naturaleza porosa de estas fascinantes y útiles estructuras.



C13.3

la representación poliédrica en favor de una que destaque la posición de los átomos de Si y Al. En este esquema, el átomo de Si o Al se halla en la intersección de cuatro segmentos de línea y el puente del átomo de O se ubica en el segmento de línea (figura 13.16). Esta **representación de esqueleto** tiene la ventaja de dar una impresión clara de las formas de las jaulas y los canales en la zeolita.

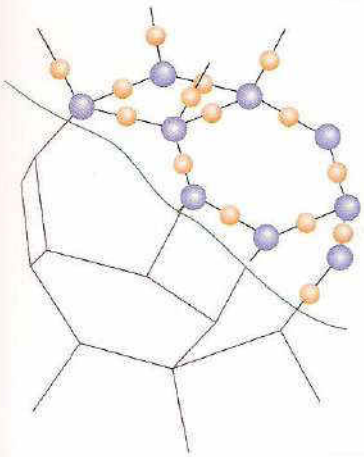


Figura 13.16 Representación del esqueleto de un octaedro truncado (truncamiento perpendicular a los ejes de orden cuatro del octaedro) y relación de los átomos de Si y O en el esqueleto. Nótese que en cada vértice del octaedro truncado se encuentra un átomo de Si y aproximadamente a lo largo de cada arista se halla un átomo de O.

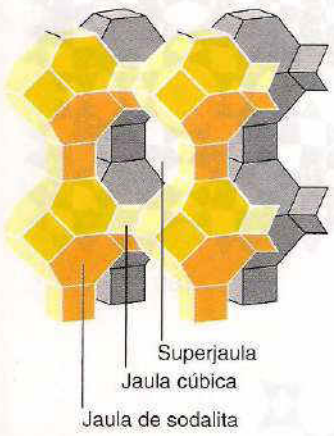
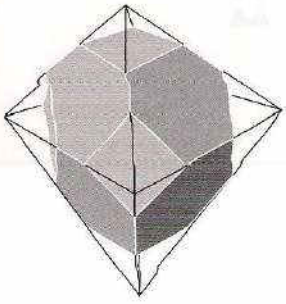


Figura 13.17 Representación del esqueleto de una zeolita tipo A. Nótense las jaulas de sodalita (octaédrica truncada), las pequeñas jaulas cúbicas y la superjaula central.



19 Octaedro truncado

Una extensa e importante clase de zeolitas se basa en la **jaula de sodalita**, la cual es un octaedro truncado (figura 13.17), una forma que puede lograrse al cortar cada uno de los vértices de un octaedro (**19**). El truncamiento deja una cara cuadrada en el lugar de cada vértice y las caras triangulares del octaedro se transforman en hexágonos regulares. La sustancia conocida como *zeolita tipo A* está basada en jaulas de sodalita unidas por puentes de O entre las caras cuadradas. Ocho de esas jaulas de sodalita están enlazadas en un patrón cúbico con una gran cavidad central llamada **jaula** α. Las jaulas α comparten caras octagonales, con un diámetro abierto de 420 pm. De esta manera, las moléculas de H_2O u otras moléculas pequeñas pueden llenarlas y difundirse a través de las caras octagonales; sin embargo, estas caras son demasiado pequeñas para permitir la entrada de moléculas con diámetros de van der Waals superiores a 420 pm.

Ejemplo 13.5 Análisis de la estructura de la jaula de sodalita

Identifique los ejes de orden cuatro y de orden seis en el poliedro octaédrico truncado que se utiliza para describir la jaula de sodalita.

Respuesta Hay un eje de orden cuatro que pasa a través de cada par de caras cuadradas opuestas, para un total de seis ejes de orden cuatro. De manera similar, un conjunto de cuatro ejes de orden seis pasan a través de las caras hexagonales opuestas.

Autoevaluación 13.5 ¿Cuántos átomos de Si y Al hay en una jaula de sodalita?

La carga en la estructura de la zeolita aluminosilicada es neutralizada por cationes que se hallan dentro de las jaulas. En la zeolita tipo A están presentes iones Na^+ y la fórmula es $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\cdot xH_2O$. Pueden introducirse numerosos iones, entre ellos los cationes del bloque *d* y el ion NH_4^+, mediante intercambio iónico con soluciones acuosas. Por consiguiente, las zeolitas pueden ser utilizadas para ablandar el agua y como componentes de los detergentes para lavar la ropa, eliminando los iones con cargas 2+ y 3+ que reducen la efectividad del surfactante de estos últimos. Las zeolitas han reemplazado en parte a los polifosfatos debido a que estos últimos, que son nutrientes de plantas, van a dar a las aguas naturales y estimulan el crecimiento de algas.

Además del control de las propiedades mediante la selección de una zeolita con la jaula y el tamaño del cuello de botella apropiados, la zeolita puede elegirse por su afinidad con las moléculas polares y no polares de acuerdo con su polaridad (tabla 13.7). Las zeolitas de aluminosilicatos, que siempre contienen iones compensadores de la carga, poseen grandes afinidades por las moléculas polares como H_2O y NH_3. En contraste, las mallas moleculares de sílice casi pura no llevan carga eléctrica y son no polares al punto de ser ligeramente hidrofóbicas. Otro grupo de zeolitas hidrofóbicas se basa en los esqueletos de fosfato de aluminio; el $AlPO_4$ es isoelectrónico con Si_2O_4 y la estructura igualmente no está cargada.

Un aspecto interesante de la química de las zeolitas es que pueden sintetizarse moléculas grandes a partir de moléculas más pequeñas dentro de la jaula de zeolita. El resultado es algo parecido al barco dentro de una botella porque la molécula, una vez ensamblada, es demasiado grande para escapar. Por ejemplo, los iones Na^+ en una zeolita tipo Y pueden reemplazarse con iones Fe^{2+} (por medio de un intercambio iónico). La zeolita Fe^{2+}—Y resultante se calienta con ftalonitrilo, que se difunde en la zeolita y se condensa alrededor del ion Fe^{2+} para formar ftalocianina de hierro (**20**), la cual permanece aprisionada en la jaula.

Compuestos de organosilicio

Puntos clave: Los metilclorosilanos son importantes materiales de partida para la fabricación de polímeros de silicón; las propiedades de los polímeros de silicón están determinadas por el grado de entrecruzamiento y pueden ser líquidos, geles o resinas.

Todos los tetraalquil y tetraarilsilanos son monómeros con un centro de silicio tetraédrico. El enlace carbono-silicio es fuerte y los compuestos son totalmente estables. Pueden prepararse de múltiples formas, y a continuación se muestran algunos ejemplos.

$$SiCl_4 + 4\,RLi \rightarrow SiR_4 + 4\,LiCl$$

$$SiCl_4 + LiR \rightarrow RSiCl_3 + LiCl$$

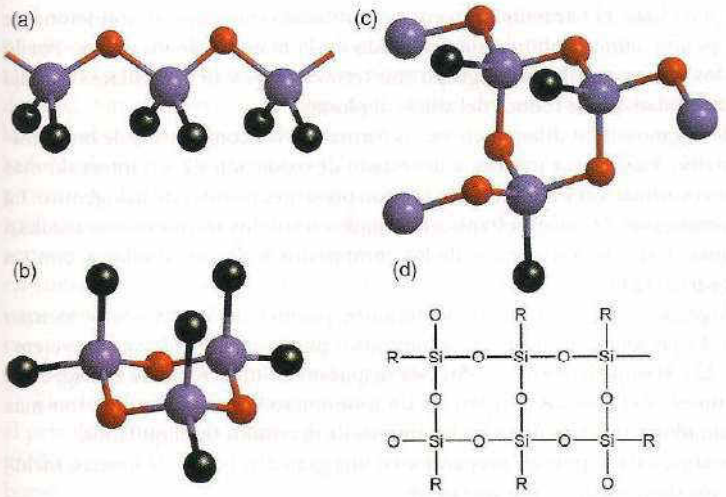
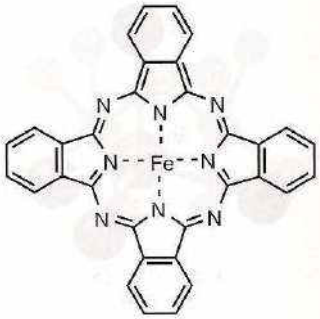


Figura 13.18 Estructura de: (a) una cadena, (b) un anillo, (c) un silicón entrecruzado, y (d) fórmula química de un fragmento.



20

El *proceso Rochow* proporciona una ruta industrial económica para obtener metilclorosilano, que es un importante material de inicio en la fabricación de silicones:

$$n\ \mathrm{MeCl} + \mathrm{Si/Cu} \rightarrow \mathrm{Me}_n\mathrm{SiCl}_{4-n}$$

Estos metilclorosilanos, $\mathrm{Me}_n\mathrm{SiCl}_{4-n}$, donde $n = 1$–3, pueden hidrolizarse para formar silicones o polisiloxanos:

$$\mathrm{Me_3SiCl} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Me_3SiOH} + \mathrm{HCl}$$

$$2\ \mathrm{Me_3SiOH} \rightarrow \mathrm{Me_3SiOSiMe_3} + \mathrm{H_2O}$$

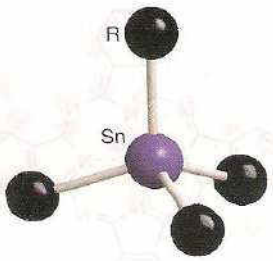
La reacción produce oligómeros que contienen el grupo de silicio tetraédrico y átomos de oxígeno que forman puentes Si—O—Si. La hidrólisis de $\mathrm{Me_2Si(OH)_2}$ produce cadenas o anillos y la hidrólisis de $\mathrm{MeSiCl_3}$ produce un polímero entrecruzado (figura 13.18). Es interesante hacer notar que la mayoría de los polímeros están basados en una cadena de Si—O—Si, mientras que los polímeros de carbono por lo general están basados en cadenas de enlaces C—C, lo cual refleja las fuerzas de los enlaces Si—O y C—C (tabla 13.2).

Los polímeros de silicón tienen una diversidad de estructuras y usos. Sus propiedades dependen del grado de polimerización y su entrecruzamiento, los cuales están influenciados por la elección y el mezclado de los reactivos, y el empleo de agentes deshidratantes como el ácido sulfúrico y temperaturas elevadas. Los silicones líquidos son más estables que los aceites de hidrocarburo; además, a diferencia de estos últimos, su viscosidad cambia sólo ligeramente con la temperatura. De esta manera, los silicones pueden usarse como lubricantes y en lugares donde se necesiten fluidos inertes, como por ejemplo en los sistemas de frenado hidráulico. Los silicones son muy hidrofóbicos y se utilizan en sprays repelentes al agua para zapatos y otros artículos. Los silicones de masa molar más baja son esenciales en productos de cuidado personal, como champúes, acondicionadores, cremas de rasurar, geles para el cabello y pastas de dientes; imparten a dichos artículos una sensación *sedosa*. En el otro extremo del espectro de la delicadeza, las grasas, aceites y resinas de silicón se usan como selladores, lubricantes, barnices, hules sintéticos, fluidos hidráulicos y en impermeabilización contra el agua.

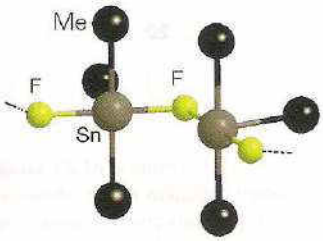
Compuestos organometálicos

Puntos clave: El estaño y el plomo forman organocompuestos tetravalentes; los compuestos de organoestaño se utilizan como fungicidas y pesticidas.

Muchos compuestos organometálicos del grupo 14 revisten una gran importancia comercial. Por ejemplo, los compuestos de organoestaño se emplean para estabilizar el poli(cloruro de vinilo) (PVC), como agentes para combatir las incrustaciones en los barcos, como preservativos



21 SnR_4



22 $(SnFMe_3)_n$

de la madera y como pesticidas. El tetraetilplomo era muy utilizado como agente antidetonante en combustibles con plomo, aunque ahora está prohibido en la mayoría de los países. Por lo general, los compuestos organometálicos del grupo son tetravalentes y tienen enlaces de baja polaridad, con una estabilidad que se reduce del silicio al plomo.

Los compuestos de organoestaño difieren en varias formas de los compuestos de organosilicio y de organogermanio. Hay mayor presencia del estado de oxidación +2, un intervalo más amplio de números de coordinación y con frecuencia están presentes puentes de halogenuro. La mayor parte de los compuestos de organoestaño son líquidos o sólidos incoloros que resultan estables al aire y al agua. Todas las estructuras de los compuestos R_4Sn son similares, con un átomo de estaño tetraédrico (**21**).

Los derivados halogenados R_3SnX a menudo contienen puentes de Sn—X—Sn y forman estructuras en cadena. La presencia de grupos R voluminosos puede afectar la forma, por ejemplo, en el $(SnFMe_3)_n$ (**22**), el esqueleto Sn—F—Sn está dispuesto en un arreglo de zigzag; en el Ph_3SnF la cadena es lineal, y el $(Me_3SiC)Ph_2SnF$ es un monómero. Los haloalquilos son más reactivos que los tetralquilos y resultan útiles en las síntesis de derivados tetralquilados.

Los compuestos de alquilestaño pueden prepararse en una gran diversidad de formas, incluyendo el uso de reactivos de Grignard y por metátesis:

$$SnCl_4 + 4\ RMgBr \rightarrow SnR_4 + 4\ MgBrCl$$

$$3\ SnCl_4 + 2\ Al_2R_6 \rightarrow 3\ SnR_4 + 2\ Al_2Cl_6$$

Cuadro 13.7 Plomo en el ambiente

De todos los elementos tóxicos del ambiente, tal vez el plomo sea el más nocivo: envenena a miles de personas cada año, la mayoría de ellas niños de áreas urbanas. El aspecto clave del plomo en el cuerpo es que el Pb^{2+} puede absorberse a través del intestino y almacenarse en los huesos, debido a que tiene un radio iónico similar a Ca^{2+} y puede sustituirlo en la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. El hueso se forma y reabsorbe de manera continua, permitiendo que el Pb^{2+} circule en la sangre y alcance sitios críticos en los tejidos formadores de sangre y en los nervios. Varios estudios epidemiológicos han asociado el plomo en la sangre, incluso en niveles muy bajos, con problemas de crecimiento, de audición y de desarrollo mental.

El agua potable puede ser una fuente importante de exposición al plomo, debido al plomo de las tuberías o de las soldaduras utilizadas para unir conexiones. En contacto con el agua oxigenada, el plomo metálico puede oxidarse y disolverse:

$$2\ Pb + O_2 + 4\ H^+ \rightarrow 2\ Pb^{2+} + 2\ H_2O$$

Como la reacción consume protones, la rapidez de la disolución depende del pH y alcanza su máximo en áreas de aguas blandas (bajas en Ca^{2+} y Mg^{2+}), donde ha habido poca neutralización de la acidez natural del agua de lluvia. Los distritos con agua blanda a veces agregan fosfato para formar un precipitado de fosfato de plomo protector que limite la disolución del plomo.

$$3\ Pb^{2+} + 2\ PO_4^{3-} \rightarrow Pb_3(PO_4)_2$$

Las tuberías y soldaduras modernas están libres de plomo, pero aún se encuentran en uso algunas más antiguas basadas en este metal.

La principal ruta de exposición es el polvo con plomo, que se deposita en cultivos de productos alimenticios o se ingiere directamente, en particular por los niños, quienes juegan en el polvo y a veces lo comen. Las dos fuentes principales del polvo son la pintura con plomo y el combustible con plomo. Desde la década de 1920 se agrega plomo al combustible en forma de tetraetil o tetrametilplomo para suprimir la detonación, es decir, la tendencia de la mezcla combustible-aire a iniciar una preignición cuando se le comprime en el cilindro de un motor. El plomo inhibe la preignición al catalizar la recombinación de radicales. Para evitar que el plomo se deposite en el cilindro, también se agrega dicloro o dibromoetileno, de modo que durante la combustión el plomo se volatiliza como PbX_2 (X = Cl o Br). Una vez en la atmósfera, el PbX_2 se condensa en finas partículas. Aunque estas partículas pueden circular en un radio muy amplio, la mayoría de ellas se asienta en el polvo cerca de los caminos; los niveles de plomo en el polvo urbano se correlacionan estrechamente con la congestión del tráfico.

En el mundo desarrollado, los aditivos con plomo comenzaron a eliminarse a principios de la década de 1970 cuando se introdujeron los convertidores catalíticos para controlar las emisiones, ya que las partículas de plomo en el escape de gas desactivaban las superficies catalíticas; sin embargo, existen muchas áreas de África, Asia y Sudamérica donde continúan usándose combustibles con plomo, cuyo consumo aumenta a medida que se incrementa el tráfico. Éste es un problema de salud pública, ya que resulta evidente que los niveles de plomo en sangre en la población se correlacionan estrechamente con el uso de combustibles con plomo.

El otro problema del plomo es el de las pinturas. Las sales de plomo tienen un color brillante y han sido muy utilizadas en pigmentos y bases de pintura: el $PbCrO_4$ es amarillo, el Pb_3O_4 es rojo y el $Pb_3(OH)_2CO_3$ es blanco. A medida que la pintura se desprende, el compuesto de plomo se dispersa en el polvo. Las briznas de pintura y el polvo son particularmente peligrosos en interiores; el plomo en pinturas de interiores se prohibió desde 1927 en una amplia región de Europa, pero sólo hasta 1971 se hizo lo propio en Estados Unidos. Las casas antiguas, sobre todo en ciudades perdidas, aún tienen pintura con plomo en las paredes interiores. Las pinturas con plomo también se han utilizado de manera profusa en exteriores de edificios y la acción corrosiva de los elementos naturales puede provocar altos niveles de plomo en los suelos adyacentes, donde los niños suelen jugar. En Estados Unidos se estima que alrededor de una quinta parte de los niños que viven en casas de ciudades perdidas construidas antes de 1946 tienen altos niveles de plomo en la sangre.

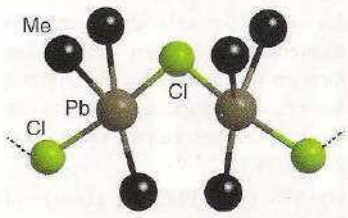
Los compuestos de organoestaño tienen la más extensa variedad de usos de todos los compuestos organometálicos, y la producción industrial mundial anual de complejos de organoestaño probablemente exceda las 50 kt. Su principal aplicación es en la estabilización de plásticos de PVC. Sin el aditivo, los polímeros halogenados son rápidamente degradados por el calor, la luz y el oxígeno atmosférico y generan productos decolorados y quebradizos. Los estabilizadores de estaño atrapan iones Cl^- lábiles que inician la pérdida de HCl, el primer paso en el proceso de degradación. Los compuestos de organoestaño también tienen una amplia gama de aplicaciones relacionadas con sus efectos biocidas. Se utilizan como fungicidas, alguicidas, preservativos de madera y agentes antiincrustaciones (para barcos); sin embargo, su extendido uso en embarcaciones para evitar las incrustaciones y la adherencia de percebés ha causado preocupaciones ambientales, ya que los altos niveles de compuestos de organoestaño matan algunas especies de la vida marina y afectan el crecimiento y la reproducción de otras. Muchas naciones restringen el uso de compuestos de organoestaño a navíos de 25 m de eslora.

El tetraetilplomo se fabricaba en gran escala para utilizarse como agente antidetonante en el petróleo; empero, la alarma por los niveles de plomo en el ambiente obligó a su eliminación gradual (cuadro 13.7). Los compuestos de tetraalquilplomo, R_4Pb, pueden prepararse en el laboratorio mediante el uso de un reactivo de Grignard o de un compuesto de organolitio:

$$2\ PbCl_2 + 4\ RLi \rightarrow R_4Pb + 4\ LiCl + Pb$$

$$2\ PbCl_2 + 4\ RMgBr \rightarrow 2\ R_4Pb + Pb + 4\ MgBrCl$$

Todas ellas son moléculas monoméricas con geometría tetraédrica alrededor del átomo de Pb. Los derivados halogenados pueden contener átomos de halógeno puente que forman cadenas. Los monómeros se ven favorecidos por sustituyentes orgánicos más voluminosos; por ejemplo, el $Pb(CH_3)_3Cl$ existe como una estructura en cadena con átomos de Cl puente (**23**), mientras que el derivado de mesitilo $Pb(Me_3C_6H_2)_3Cl$ es un monómero.



23 $(PbClMe_3)_n$

LECTURAS ADICIONALES

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*, Wiley (1994).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*, Oxford University Press (1998). Estudio de la química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

N.C. Norman, *Periodicity and the s- and p-block element*,. Oxford University Press (1997). Aborda las tendencias y características esenciales de la química del bloque *p*.

R.B. King (ed.), *Encyclopedia of inorganic chemistry*, Wiley (2005).

P.R. Birkett, "A round-up of fullerene chemistry", *Educ. Chem.*, 1999, **36**, 24. Estudio ameno de la química de fulerenos.

J. Baggot, *Perfect symmetry: the accidental discovery of buckminsterfullerene*, Oxford University Press (1994). Recopilación sobre la historia del descubrimiento del fulereno.

P.J.F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures*, Cambridge University Press (2002).

N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann (1997).

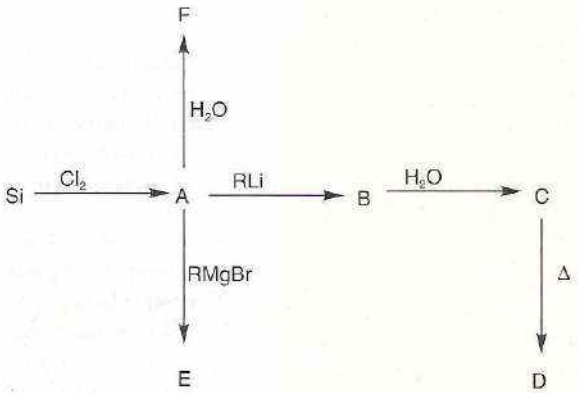
EJERCICIOS

13.1 El silicio forma los clorofluoruros $SiCl_3F$, $SiCl_2F_2$ y $SiClF_3$. Esboce las estructuras de estas moléculas.

13.2 Explique por qué el CH_4 se quema en el aire mientras que el CF_4 no. La entalpía de combustión del CH_4 es $-888\ kJ\ mol^{-1}$ y las entalpías de los enlaces C—H y C—F son -413 y $-489\ kJ\ mol^{-1}$, respectivamente.

13.3 El SiF_4 reacciona con $(CH_3)_4NF$ para formar $[(CH_3)_3N][SiF_5]$. (a) Haga uso de las reglas de VSEPR para determinar la forma del catión y el anión en el producto. (b) Describa el hecho de que el espectro de RMN de ^{19}F exhiba dos ambientes para el flúor.

13.4 Identifique los compuestos A a F:



13.5 (a) Resuma las tendencias en las estabilidades relativas para los estados de oxidación de los elementos del grupo 14 e indique los elementos que exhiben el efecto de par inerte. (b) Con esta información en mente, escriba reacciones químicas balanceadas o NR (no hay reacción) para las siguientes combinaciones, y explique cómo se ajusta la respuesta a las tendencias.

(i) $Sn^{2+}(ac) + PbO_2(s)(exceso) \rightarrow$ (aire excluido)

(ii) $Sn^{2+}(ac) + O_2(aire) \rightarrow$

13.6 Use datos del *Apéndice* 3 a fin de determinar el potencial estándar para cada una de las reacciones del ejercicio 13.5b. En cada caso, comente acerca del acuerdo o desacuerdo con la evaluación cualitativa que hizo para las reacciones.

13.7 Plantee ecuaciones químicas balanceadas y condiciones para la recuperación de silicio y germanio de sus menas.

13.8 (a) Describa la tendencia en la energía de la brecha entre bandas, E_g, para los elementos del carbono (diamante) al estaño (gris). (b) ¿Aumenta o se reduce la conductividad eléctrica del silicio cuando su temperatura cambia de 20° C a 40° C?

13.9 De preferencia sin consultar material de referencia, dibuje una tabla periódica e indique los elementos que forman carburos salinos, metálicos y metaloides.

13.10 Describa la preparación, estructura y clasificación de: (a) KC_8, (b) CaC_2, y (c) K_3C_{60}.

13.11 Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones entre el K_2CO_3 y el HCl(ac) y del Na_4SiO_4 con ácido acuoso.

13.12 Describa en términos generales la naturaleza del ion $[SiO_3]_n^{2n-}$ en la jadeíta y el esqueleto de sílice-alúmina en la kaolinita.

13.13 (a) ¿Cuántos átomos puente se hallan en la estructura de una jaula de sodalita individual? (b) Describa el poliedro (superjaula) en el centro de la estructura de zeolita A en la figura 13.17.

PROBLEMAS

13.1 Corrija las inexactitudes en las siguientes descripciones de la química del grupo 14: (a) ninguno de los elementos del grupo es un metal; (b) a presiones muy altas, el diamante es una fase termodinámicamente estable del carbono; (c) tanto el CO_2 como el CS_2 son ácidos de Lewis débiles y la dureza aumenta de CO_2 a CS_2; (d) las zeolitas son materiales en capas exclusivamente compuestos de aluminosilicatos, y (e) la reacción del carburo de calcio con agua produce acetileno, lo cual refleja la presencia de un ion C_2^{2-} altamente básico en el carburo de calcio.

13.2 Los elementos del bloque *p* más ligeros a menudo exhiben diferentes propiedades físicas y químicas de los miembros más pesados. Analice las similitudes y diferencias por comparación de:

(a) Las estructuras y las propiedades eléctricas del carbono y del silicio.

(b) Las propiedades físicas y las estructuras de los óxidos del carbono y del silicio.

(c) Las propiedades ácido/base de los tetrahalogenuros del carbono y del silicio.

13.3 Describa las propiedades físicas de la pirofilita y la mica moscovita, y explique cómo surgen esas propiedades de la composición y las estructuras de estos aluminosilicatos relacionados estrechamente.

13.4 Existen importantes aplicaciones para los sólidos semicristalinos y amorfos, muchos de los cuales están formados por elementos del grupo 14 o sus compuestos. Mencione cuatro ejemplos de sólidos amorfos o parcialmente cristalinos descritos en este capítulo y establezca brevemente sus propiedades útiles.

13.5 El silicato en capas $CaAl_2Si_2O_8$ contiene una doble capa aluminolisilicada, con Si y Al en sitios tetracoordinados. Represente una vista lateral de una estructura razonable para la doble capa, involucrando sólo el vértice compartido entre las unidades de SiO_4 y AlO_4. Analice los sitios que podría ocupar el Ca^{2+} en relación con la doble capa de sílice-alúmina.

13.6 Analice la química del estado sólido del silicio con referencia al dióxido de silicio, la mica, el asbesto y los vidrios de silicato.

13.7 Suponga que uno de sus amigos está estudiando inglés y toma un curso de ciencia-ficción. Un tema común en las fuentes son las formas de vida basadas en el silicio. Su amigo le pregunta por qué debe elegirse al silicio y por qué toda la vida se fundamenta en el carbono. Redacte un breve artículo en el que presente argumentos a favor y en contra de la vida basada en el silicio.

Los elementos del grupo 15

14

Los elementos

14.1 Presencia en la naturaleza y recuperación

14.2 Usos

14.3 Activación del nitrógeno

Compuestos simples

14.4 Compuestos binarios

14.5 Azidas

14.6 Hidruros

14.7 Halogenuros

14.8 Oxohalogenuros

14.9 Óxidos y oxoaniones del nitrógeno

14.10 Compuestos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto con el oxígeno

14.11 Fosfazenos

Compuestos organometálicos

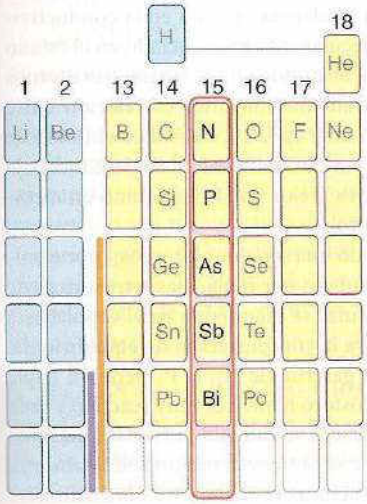
14.12 Estado de oxidación +3

14.13 Estado de oxidación +5

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS



Las propiedades químicas de los elementos del grupo 15 son muy diversas. A pesar de que también resultan evidentes las sencillas tendencias observadas para los grupos 13 y 14, éstas se complican debido a que los elementos del grupo 15 muestran un amplio espectro de estados de oxidación y forman muchos compuestos complejos con el oxígeno. El nitrógeno conforma una gran proporción de la atmósfera y se encuentra ampliamente distribuido en la biosfera. Es contrastante que, mientras que el fósforo es esencial tanto para la vida animal como vegetal, el arsénico es un veneno bien conocido.

Los elementos del grupo 15 —nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto— son unos de los elementos más importantes para la vida, la geología y la industria. A los miembros del grupo 15, el grupo del nitrógeno, a veces se les conoce como **pnictógenos**, aunque este nombre no se utiliza mucho ni está oficialmente aceptado. Como en el resto del bloque *p*, el elemento que encabeza el grupo 15, el nitrógeno, difiere en forma significativa de sus congéneres. Su número de coordinación es generalmente más bajo, y es el único miembro del grupo que existe como molécula diatómica gaseosa en condiciones normales.

Los elementos

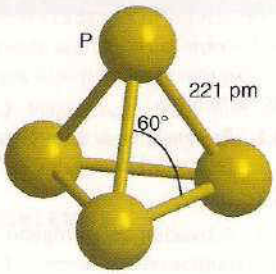
Puntos clave: El nitrógeno es gaseoso y los elementos más pesados son sólidos que existen en diversas formas alotrópicas.

Las propiedades de los elementos del grupo 15 son variadas y más difíciles de racionalizar en términos de sus radios atómicos y su configuración electrónica en comparación con los elementos del bloque *p* estudiados hasta el momento. Las tendencias usuales a incrementar el carácter metálico al descender por un grupo y la de estabilidad en los estados de baja oxidación al final del grupo son también evidentes, pero se complican por el amplio espectro de estados de oxidación disponibles.

Todos los miembros del grupo, excepto el nitrógeno, son sólidos en condiciones normales; sin embargo, la tendencia a incrementar su carácter metálico al descender por el grupo no es tan clara, debido a que las conductividades eléctricas de los elementos más pesados decrecen del arsénico al bismuto (tabla 14.1). El incremento normal en la conductividad al descender por un grupo es un reflejo del espaciamiento cada vez más cercano entre los niveles de energía atómica en los elementos más pesados y, por tanto, de una separación más pequeña entre las

Tabla 14.1 Algunas propiedades de los elementos del grupo 15

	N	P	As	Sb	Bi
Punto de fusión/°C	−210	44 (blanco) 590 (rojo)	613 (sublima)	630	271
Radio atómico/pm	74	110	121	141	170
Primera energía de ionización/(kJ mol^{-1})	1400	1060	966	833	774
Conductividad eléctrica/(10^{-10} Sm^{-1})		10	3.33	2.50	0.77
Electronegatividad de Pauling	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
Afinidad electrónica/(kJ mol^{-1})	−3.0	−70.0	78	103	91
B(E—H)/(kJ mol^{-1})	390	322	275		



1 P_4, T_d

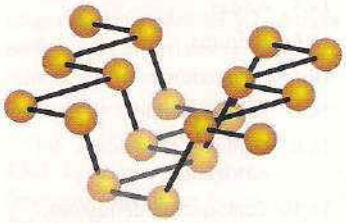


Figura 14.1 Una de las capas plegadas del fósforo negro. Obsérvese la coordinación piramidal trigonal de los átomos. Los átomos oscuros son los más cercanos al observador y los círculos más claros se encuentran más lejos.

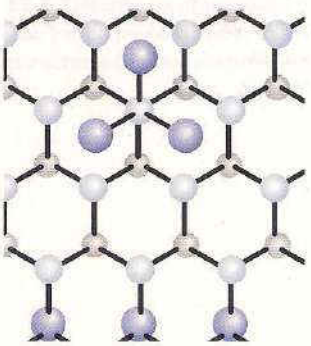


Figura 14.2 Estructura reticular plegada del bismuto. Cada átomo de Bi tiene tres vecinos cercanos; los átomos oscuros indican los siguientes vecinos más próximos de una capa plegada adyacente. Los átomos más claros se encuentran más lejos del observador.

bandas de conducción y las de valencia (sección 3.17). La tendencia opuesta en la conductividad de este grupo sugiere que debe existir un carácter molecular más pronunciado en el estado sólido. De hecho, las estructuras de arsénico, antimonio y bismuto sólidos tienen tres átomos vecinos más proximos y tres más a distancias significativamente mayores. La relación entre estas interacciones largas y cortas decrece al descender en el grupo, lo cual indica el inicio de una estructura polimérica deslocalizada. La estructura de bandas del bismuto sugiere una baja densidad de electrones y huecos de conducción, por lo que es mejor clasificarlo como un metaloide más que como un semiconductor o un metal verdadero.

Los elementos sólidos del grupo 15 se presentan formando una serie de alótropos;[1] por ejemplo, el *fósforo blanco* es un sólido con apariencia cerosa formado por moléculas tetraédricas de P_4 (**1**). A pesar de su ángulo PPP pequeño (60°), las moléculas se mantienen en el vapor hasta cerca de los 800° C, aunque por encima de esta temperatura la concentración de equilibrio del alótropo P_2 se vuelve apreciable. Al igual que la molécula gaseosa de N_2, el P_2 tiene un triple enlace formal y una longitud de enlace corta (189 pm). El fósforo blanco es muy reactivo y arde en el aire para producir P_4O_{10}. El *fósforo rojo* puede obtenerse si se calienta por varios días fósforo blanco a 300° C en una atmósfera inerte. Normalmente se obtiene como un sólido amorfo, aunque se pueden preparar materiales cristalinos con estructuras reticulares tridimensionales muy complejas. A diferencia del fósforo blanco, el fósforo rojo no arde fácilmente en el aire. Cuando se calienta el fósforo a altas presiones, se genera una serie de fases de *fósforo negro*, que es la forma más estable termodinámicamente. Una de las fases consta de capas plegadas compuestas de átomos de P piramidales tricoordinados (figura 14.1). A pesar de que la práctica usual consiste en escoger la fase más estable de un elemento como la fase de referencia para los cálculos termodinámicos, en este caso se adopta el fósforo blanco debido a que es más accesible y está mejor caracterizado que las otras formas.

El arsénico se encuentra en dos formas: el *amarillo* y el *metálico*. Tanto el arsénico amarillo como el gaseoso se componen de moléculas tetraédricas de As_4. La estructura más estable a temperatura ambiente del arsénico metálico, y del antimonio y del bismuto metálicos, se construye a partir de capas hexagonales plegadas en las que cada átomo tiene tres vecinos más próximos. Las capas se acomodan en una forma tal que se tienen tres vecinos distantes adicionales en la red adyacente como se describe con anterioridad (figura 14.2).

Se ha descubierto en fechas recientes que el bismuto es radiactivo, decae por emisión α y tiene una semivida de 1.9×10^{19} años.

14.1 Presencia en la naturaleza y recuperación

Puntos clave: El nitrógeno se obtiene por la destilación de aire líquido y se utiliza como gas inerte y en la producción de amoniaco. El fósforo elemental se obtiene por reducción en un arco de carbono de los minerales fluoroapatita e hidroxiapatita; el fósforo blanco resultante es un sólido molecular, P_4. Al tratar la apatita con ácido sulfúrico se obtiene ácido fosfórico, que se convierte en fertilizantes y otras sustancias químicas.

[1] El término *alótropo* se refiere a las diferentes estructuras del mismo elemento; así, el ozono y el dioxígeno son alótropos del oxígeno. La palabra polimorfo denota la misma sustancia (un elemento o un compuesto) en formas cristalinas distintas. Por ejemplo, el fósforo se presenta en varias estructuras polimórficas sólidos (incluidos el fósforo blanco y el negro).

El nitrógeno se encuentra fácilmente disponible como dinitrógeno, N_2, constituyendo el 78% en masa de la atmósfera, de la cual se obtiene a gran escala por destilación del aire líquido. El nitrógeno líquido es una forma muy conveniente de almacenar y manejar el N_2 en el laboratorio. Aunque el precio bruto del N_2 es bajo, la escala en la cual se usa es un incentivo para el desarrollo de procesos más económicos para obtenerlo que la licuación y la destilación. Para separar el oxígeno del nitrógeno a escala de laboratorio y a temperatura ambiente se utilizan membranas que son más permeables para el primero de estos gases (figura 14.3).

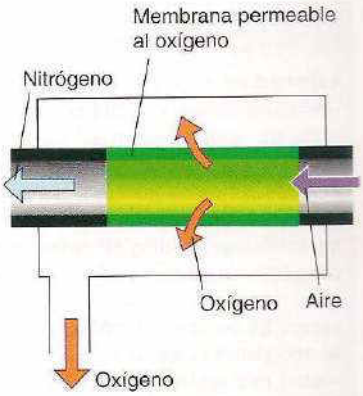


Figura 14.3 Diagrama esquemático de un separador de membrana para nitrógeno y oxígeno.

Hennig Brandt aisló el fósforo por primera vez en 1669. Brandt intentaba extraer oro de la orina y la arena, malinterpretando su color, y finalmente extrajo un sólido blanco que brillaba en la oscuridad. Este elemento se denominó *fósforo*, de la voz griega que significa "portador de luz". Actualmente, la principal materia prima para la producción de fósforo elemental y ácido fosfórico es la roca fosfórica, formada por restos insolubles, triturados y compactados de organismos antiguos y que consiste principalmente de los minerales fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, e hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$. El ácido fosfórico puede generarse a partir de la acción del ácido sulfúrico concentrado:

$$Ca_5(PO_4)_3F(s) + 5\ H_2SO_4(l) \rightarrow 3\ H_3PO_4(l) + 5\ CaSO_4(s) + HF(g)$$

El fluoruro de hidrógeno, que es el contaminante potencial que se genera en este proceso y que proviene del fluoruro componente de la roca, se "mata" al hacerlo reaccionar con silicatos para generar el ión complejo SiF_6^{2-}, que es menos reactivo.

El producto del tratamiento de la roca fosfórica con ácido está contaminado con metales del bloque *d* que son difíciles de eliminar completamente, por lo que su empleo queda mayormente restringido a la manufactura de fertilizantes y al tratamiento de metales. La mayoría del ácido fosfórico puro y de los compuestos del fósforo todavía se producen a partir del elemento, debido a que puede ser purificado por sublimación. La producción de fósforo elemental comienza con el fosfato de calcio crudo (roca fosfórica calcinada), el cual se reduce con carbono en un horno de arco eléctrico. Se añade sílice (arena) para producir una escoria de silicato de calcio:

$$2\ Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\ SiO_2(s) + 10\ C(s) \xrightarrow{1500^\circ C} 6\ CaSiO_3(l) + 10\ CO(g) + P_4(g)$$

A estas elevadas temperaturas la escoria está fundida, por lo que se puede extraer fácilmente del horno. El fósforo se vaporiza y se condensa formando un sólido, el cual se almacena sumergido en agua para protegerlo de la reacción con el aire. La mayor parte del fósforo producido de esta manera se quema para generar P_4O_{10}, el cual se hidrata posteriormente para formar ácido fosfórico puro.

El arsénico, el antimonio y el bismuto, que son elementos químicamente más blandos, usualmente se encuentran en menas sulfuradas. El arsénico se halla en forma natural en las menas rejalgar, As_4S_4, oropimente, As_2S_3, arsenolita, As_2O_3 y arsenopirita, FeAsS (cuadro 14.1). El

Cuadro 14.1 Arsénico en el medio ambiente

La toxicidad del arsénico en el medio ambiente es un problema de contaminación de aguas subterráneas. El peor caso de contaminación por arsénico se encuentra en Bangladesh y en la provincia vecina hindú de Bengala Occidental, donde cientos de miles de personas han sido diagnosticadas con arsenicosis. En esta región desembocan tres importantes ríos que arrastran de las montañas sedimentos cargados con hierro. La fertilidad del delta genera gran actividad agrícola, y el lixiviado de la materia orgánica se dirige hacia los mantos acuíferos, creando condiciones reductoras. En varias partes de este acuífero se concentran elevados niveles de arsénico.

Paradójicamente, el problema se incrementó a partir de un esfuerzo patrocinado por las Naciones Unidas, que comenzó en los años sesenta. Esta ayuda consistió en proporcionar agua potable limpia (reemplazando el agua superficial contaminada) extraída de estos acuíferos mediante pozos entubados de bajo costo. De hecho, estos pozos mejoraron sustancialmente la salud de la población, reduciendo la incidencia de enfermedades producidas por el agua, pero el alto contenido de arsénico pasó desapercibido por muchos años. La mitad de los cuatro millones de pozos exceden el estándar de Bangladesh para arsénico de 0.050 ppm (la Organización Mundial de la Salud recomienda 0.010 ppm), mientras que los niveles en áreas más contaminadas exceden comúnmente las 0.500 ppm. Existen diversos esquemas para tratar el agua de pozo con el fin de remover al arsénico, y también se podrían hacer nuevos pozos que llegasen a acuíferos más profundos no contaminados. El Banco Mundial está coordinando un plan de mitigación, pero el esfuerzo masivo podría tomar años en culminar.

La arsenicosis se desarrolla a lo largo de un periodo de hasta 20 años. Los primeros síntomas son queratosis de la piel, que degenera en cáncer; el hígado y los riñones también se deterioran. La enfermedad será reversible en etapas tempranas si se suspende la ingestión de arsénico, pero una vez que se desarrollan los cánceres, se vuelve más difícil un tratamiento efectivo. La bioquímica de estos efectos sigue siendo incierta; el arsenato se reduce a complejos de As(III) en el cuerpo, que probablemente actúan al enlazarse a grupos sulfhidrilo. La posibilidad de que se desarrolle cáncer se advierte a partir de resultados de laboratorio que indican que niveles bajos de arsénico inhiben a los receptores hormonales que activan genes supresores del cáncer.

arsénico se suele extraer del polvo acumulado en las chimeneas de las fundidoras de cobre y plomo; sin embargo, también se obtiene al calentar las menas en ausencia de oxígeno:

$$FeAsS(s) \xrightarrow{700^\circ C} FeS(s) + As(g)$$

El antimonio se presenta de manera natural en los minerales estibinita, Sb_2S_3, y ullmannita, NiSbS. Se extrae al calentar las menas con chatarra, lo cual produce el metal y el sulfuro de hierro:

$$Sb_2S_3(s) + 3\,Fe(s) \rightarrow 2\,Sb(s) + 3\,FeS(s)$$

El bismuto se presenta como bismita, Bi_2O_3 y bismutinita, Bi_2S_3, y es un producto secundario de la extracción del cobre, estaño, plomo y zinc.

14.2 Usos

Puntos clave: El nitrógeno es esencial para la producción industrial de amoniaco y ácido nítrico; el fósforo se utiliza predominantemente en la producción de fertilizantes.

El principal uso no químico del nitrógeno gaseoso es como atmósfera inerte en el procesamiento de metales, en el refinamiento del petróleo y en el procesamiento de alimentos. El nitrógeno gaseoso se utiliza también para proporcionar una atmósfera inerte en el laboratorio, y el nitrógeno líquido (p.e. −196° C, 77 K) es un refrigerante muy conveniente tanto en la industria como en el laboratorio. El uso industrial más importante del nitrógeno se encuentra en la producción de amoniaco por medio del proceso Haber (sección 14.3) y su conversión en ácido nítrico por medio del proceso Ostwald (sección 14.6a). El amoniaco es la vía para obtener un amplio espectro de compuestos nitrogenados, incluidos fertilizantes, plásticos y explosivos (figura 14.4). El nitrógeno desempeña un papel crucial en la biología, al ser un constituyente de los aminoácidos, ácidos nucleicos y proteínas, y su ciclo es uno de los procesos más importantes en el ecosistema (cuadro 14.2 y sección 26.13).

El fósforo se utiliza en pirotecnia, bombas de humo, fabricación de acero y aleaciones; el fósforo rojo mezclado con arena se usa en la laminita friccionante de las cajas de cerillos, el fosfato de sodio se emplea como agente limpiador, como ablandador de agua y para prevenir encostramientos en el interior de calentadores y tuberías. Los fosfatos condensados se añaden a los detergentes para mejorar su efecto limpiador. En el medio ambiente natural, el fósforo se presenta usualmente en forma de iones fosfato; además (junto con el nitrógeno y el potasio) es un nutriente esencial para las plantas. Sin embargo, como resultado de la baja solubilidad de muchos fosfatos metálicos, usualmente se queda en el suelo, por lo que los fertilizantes balanceados tienen hidrogenofosfatos como componentes de importancia. Aproximadamente el 85% del ácido fosfórico generado se emplea en la producción de fertilizantes. El fósforo es también un componente importante de los huesos y los dientes (que predominantemente son fosfato cálcico), membranas celulares (ésteres de fosfato de ácidos grasos) y ácidos nucleicos, incluidos DNA y RNA, y trifosfato de adenosina (ATP), que es la unidad de transferencia energética de los organismos vivientes. Las fosfinas, PX_3, son ligantes de amplio uso(sección 8.5).

El arsénico se usa como dopante en dispositivos de estado sólido como los circuitos integrados y los láseres. Aunque el arsénico es un veneno bien conocido, es también un elemento minoritario esencial en pollos, ratas, cabras y cerdos, y su deficiencia limitará su crecimiento (cuadro 14.3).

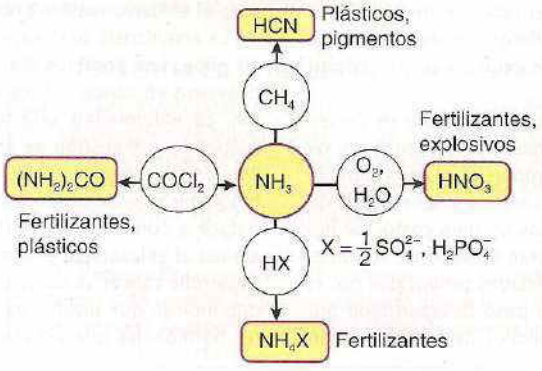


Figura 14.4 Usos industriales del amoniaco.

Cuadro 14.2 El ciclo del nitrógeno

La mayoría de las moléculas que utilizan los sistemas biológicos contienen nitrógeno, e incluyen a las proteínas, los ácidos nucleicos, la clorofila, diversas enzimas y vitaminas, y muchos otros constituyentes celulares. En dichos compuestos, el nitrógeno se encuentra en su forma reducida con un estado de oxidación de –3. La principal reserva de nitrógeno es el N_2 de la atmósfera; por ende, un reto importante de la biología (y la tecnología) consiste en reducir el N_2 para incorporarlo a los compuestos esenciales de nitrógeno.

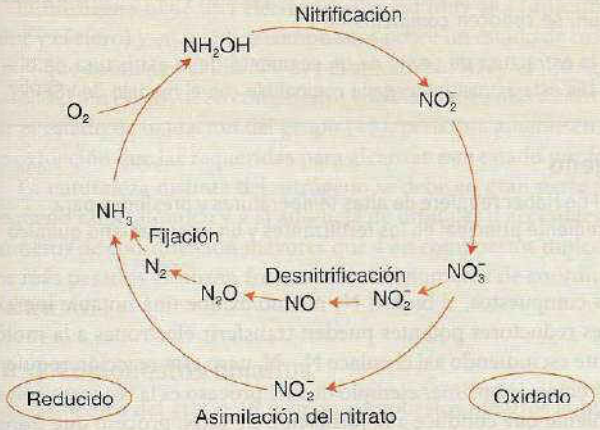
El ciclo del nitrógeno se muestra en la figura B14.1, y puede verse como un conjunto de reacciones redox enzimáticamente catalizadas que conducen a un suministro accesible de compuestos de nitrógeno reducido. Los microorganismos son responsables, casi por completo, de la interconversión de las formas inorgánicas del nitrógeno. Las enzimas que catalizan estas conversiones poseen Fe, Mo y Cu en su sitio activo. Las enzimas del ciclo del nitrógeno serán discutidas en la sección 6.13.

Aunque el N_2 es el constituyente más abundante de la atmósfera terrestre, su aprovechamiento está afectado por su falta de reactividad. A pesar de que pueden reaccionar con el O_2 pequeñas cantidades de N_2 en condiciones extremas (por ejemplo, en las descargas eléctricas de los relámpagos y en combustiones a alta temperatura), tales procesos únicamente proporcionan un pequeño porcentaje de los requerimientos de nitrógeno de la biosfera. El resto proviene del proceso de fijación del nitrógeno. La reducción biológica del nitrógeno a amoniaco se desarrolla exclusivamente por medio de procariotes, incluidas tanto bacterias como arqueas. El sistema enzimático para la fijación de nitrógeno funciona de manera anaerobia y el oxígeno destruye rápidamente y de modo irreversible las enzimas; sin embargo, la fijación de nitrógeno se presenta también en el caso de bacterias aerobias. Adicionalmente, existen simbiosis y asociaciones importantes entre plantas superiores y bacterias fijadoras de nitrógeno (como las llamadas rizobia). En esta simbiosis, las bacterias viven en ambientes controlados de la planta, como los nódulos de las raíces, que tienen bajos niveles de oxígeno. La planta proporciona a la bacteria compuestos de carbono reducidos de la fotosíntesis, mientras que la bacteria proporciona nitrógeno fijado a la planta.

Se requiere un potencial de reducción de unos –0.28 V para la fijación biológica del nitrógeno. En los sistemas biológicos se dispone fácilmente de ferredoxinas o flavoproteínas con potenciales de reducción de –0.4 a –0.5 V (capítulo 26). Mientras que estos potenciales indican que la fijación del nitrógeno es posible termodinámicamente, cinéticamente éste no es el caso. La barrera cinética para la reducción del N_2 surge aparentemente de la necesidad de formar intermediarios de enlace en la conversión del N_2 en amoniaco. Los organismos invierten energía metabólica de la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP), para el cual $\Delta_r G^\circ \approx -130$ kJ mol^{-1}, transformándolo a difosfato de adenosina (ADP) y fosfato inorgánico (Pi), con el fin de producir los intermediarios clave para el proceso de fijación de N_2. La reducción del N_2 consume 16 moléculas de ATP por cada molécula reducida de N_2. Presentándose la oportunidad, la mayoría de los organismos capaces de fijar nitrógeno utilizan fuentes disponibles de nitrógeno ya fijadas (amoniaco, nitrato o nitrito) y suprimen la síntesis del complicado sistema de fijación de nitrógeno.

Una vez reducido el nitrógeno, los organismos lo incorporan a las moléculas orgánicas por medio de las rutas biosintéticas de la célula. Cuando mueren los organismos y se degrada la biomasa, los compuestos organonitrogenados se descomponen y liberan nitrógeno al medio ambiente en forma de NH_3 o NH_4^+, dependiendo de las condiciones.

La creciente población humana y su dependencia de los fertilizantes sintéticos ha tenido un efecto enorme en el ciclo del nitrógeno. La síntesis del amoniaco se desarrolla por medio del proceso de Haber-Bosch (sección 25.13), el cual aumenta el nitrógeno fijo total disponible para la vida en la Tierra. Entre la tercera parte y la mitad de todo el nitrógeno fijo en la Tierra se produce por medios tecnológicos y agrícolas, en vez de hacerlo por los naturales. Además del mismo amoniaco, industrialmente se producen sales de nitrato a partir del amoniaco para su empleo en fertilizantes. Tanto el amoniaco como los nitratos entran al ciclo del nitrógeno como fertilizantes, lo cual incrementa todos los segmentos del ciclo natural. Los depósitos naturales son vertederos inadecuados para tal generación excesiva. Bajo tales condiciones, se puede acumular nitrato o nitrito como componente indeseable en el agua subterránea, o producir eutrofización en lagunas, pantanos, deltas de ríos y áreas costeras.



C14.1 El ciclo del nitrógeno.

El antimonio se utiliza en tecnología de semiconductores para producir detectores infrarrojos y diodos emisores de luz, así como en aleaciones, en las que lleva a productos más resistentes y duros. A su vez, el óxido de antimonio se emplea como retardador de flama.

Manteniendo la tendencia general que se observa al bajar por el bloque *p*, el estado de oxidación +3 se torna más favorable en relación con el +5 al ir del fósforo al bismuto. En consecuencia, los compuestos de bismuto(V) son agentes oxidantes útiles. Los demás usos importantes de los compuestos de bismuto son en medicina. El subsalicilato de bismuto, $HOC_6H_4CO_2BiO$, se utiliza junto con antibióticos para el tratamiento de úlceras pépticas y el óxido de bismuto se usa en cremas para las hemorroides.

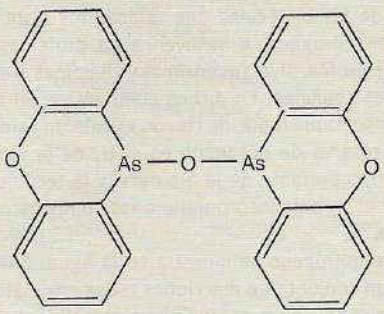
Cuadro 14.3 Arsénico en el medio ambiente

El término "compuesto arsenical" es utilizado para describir una sustancia química que contiene arsénico. El arsénico y sus compuestos son sumamente tóxicos y todas las aplicaciones de los compuestos arsenicales se basan en su toxicidad de amplio espectro.

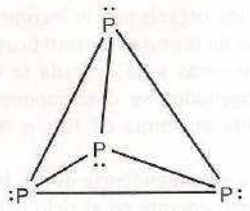
Los compuestos arsenicales inorgánicos en forma de los minerales rejalgar y arsenolita se usaban en tiempos antiguos para tratar úlceras, enfermedades de la piel y lepra. A principios del siglo XX se encontró un compuesto organoarsenical que era un tratamiento efectivo para la sífilis, lo cual condujo a un rápido auge de la investigación en esta área. Actualmente, este tratamiento inicial ha sido reemplazado por la penicilina, pero los compuestos organoarsenicales todavía se utilizan para tratar tripanosomiasis, o enfermedad del sueño, que es causada por un parásito en la sangre. La arsenoamida, $C_{11}H_{12}AsNO_5S_2$, se emplea en medicina veterinaria para tratar la enfermedad del gusano del corazón en los perros.

El ácido arsenílico, $C_6H_8AsNO_3$, y el arselinato de sodio, $NaAsC_6H_8$, se utilizan como agentes antimicrobianos en alimentos para animales y aves con el fin de prevenir el crecimiento de hongos. Otro agente antimicrobiano poderoso es la 10,10′-oxibisfenoxarsina (OBPA, **B1**), que es ampliamente utilizada para la producción de plásticos.

Los compuestos arsenicales también se usan como insecticidas y herbicidas. El ácido metilarsónico, CH_3AsO_3, se utiliza para controlar la maleza en el césped y en cosechas de algodón. Es soluble en agua pero el suelo lo absorbe fuertemente, por lo que no se lixivia con facilidad. El primer insecticida con contenido de arsénico fue el verde de París, $Cu(CH_3CO_2)_2{\cdot}3Cu(AsO_2)_2$, producido en 1865 para el tratamiento del escarabajo de la papa de Colorado. El arsenito de sodio, $NaAsO_2$, se utiliza en carnadas envenenadas para controlar a los saltamontes y como baño para prevenir parásitos en el ganado.



C14.1 10,10′-oxibisfenoxarsina



2 P_4

Ejemplo 14.1 Examen de la estructura electrónica y la química del P_4

Dibuje la estructura de Lewis del P_4 y explique su posible papel como ligante.

Respuesta En la estructura de Lewis del P_4 (**2**) existe un par de electrones no compartido en cada átomo de P. Esta estructura, junto con el hecho de que la electronegatividad del fósforo es moderada ($\chi_P = 2.06$), sugiere que el P_4 podría ser un ligante donador moderadamente bueno. De hecho, aunque es poco común, se conocen complejos de P_4.

Autoevaluación 14.1 Considere la estructura de Lewis de un segmento de la estructura de bismuto mostrada en la figura 14.2. ¿Es esta estructura plegada compatible con el modelo de VSEPR?

14.3 Activación del nitrógeno

Puntos clave: El proceso comercial de Haber requiere de altas temperaturas y presiones para producir amoniaco, que es un ingrediente principal en los fertilizantes y un intermediario químico importante.

El nitrógeno aparece en muchos compuestos, si bien el N_2 mismo exhibe una notable inercia reactiva. Sólo unos pocos agentes reductores potentes pueden transferir electrones a la molécula de N_2 a temperatura ambiente escindiendo así el enlace N—N, pero esta reacción requiere normalmente de condiciones extremas. Un primer ejemplo de este proceso es la reacción con el litio metálico a temperatura ambiente que conduce a la formación de Li_3N, proceso que transcurre muy lentamente. De manera similar, cuando el magnesio (vecino diagonal del litio) arde en el aire forma el nitruro y el óxido.

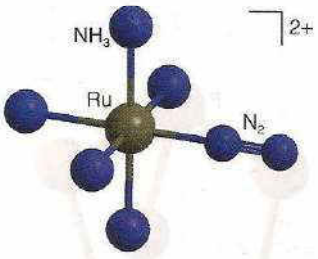
La lentitud de las reacciones del N_2 parece ser el resultado de diversos factores. Uno de ellos es la resistencia del enlace N—N y, por tanto, la gran energía de activación requerida para romperlo (a la resistencia de este enlace también se le atribuye la falta de alótropos de nitrógeno). Otro factor es el tamaño relativamente grande de la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO en el N_2 (sección 2.8 b), que hace resistente a la molécula ante procesos redox simples de transferencia electrónica. Un tercer factor es la baja polarizabilidad del N_2, que no favorece la formación de estados de transición altamente polares involucrados generalmente en reacciones de desplazamiento electrofílico y nucleofílico.

Sería deseable contar con métodos económicos para la activación del nitrógeno, debido a que tendrían un profundo efecto en la economía, particularmente en las economías agrícolas

más pobres. En el *proceso Haber* para la producción de amoniaco, el H_2 y el N_2 se combinan a altas temperaturas y presiones sobre un catalizador de hierro, como se explica detalladamente en la sección 14.6a. Mucha de la investigación reciente, dirigida a obtener una conversión más económica del N_2 atmosférico en sustancias químicas útiles, se ha centrado en la manera en que las bacterias desarrollan la transformación a temperatura ambiente. El proceso dominante para la fijación del nitrógeno en suelos es la conversión catalítica de nitrógeno a NH_4^+ por medio de la enzima nitrogenasa, lo cual ocurre en las bacterias fijadoras de nitrógeno que se hallan en los nódulos de las raíces de las legumbres. La identidad de esta metaloenzima es el objetivo de muchas investigaciones; en este contexto, en 1965 fueron descubiertos los complejos metálicos de dinitrógeno, y casi al mismo tiempo la elucidación parcial de la estructura de la nitrogenasa indicó que el sitio activo contiene átomos de Fe y Mo (sección 26.13). Estos desarrollos condujeron a la idea optimista de que se podrían desarrollar catalizadores homogéneos eficientes en los que los iones metálicos serían coordinados por el N_2 y promoverían su reducción. De hecho, ya se han elaborado muchos complejos del N_2 y en algunos casos la preparación es tan simple como el burbujeo de N_2 a través de la solución acuosa de un complejo:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}(ac) + N_2(g) \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

Como en la molécula isoelectrónica de CO, el enlace terminal es típico del N_2 cuando actúa como ligante (**3**, sección 21.11). El enlace N—N en el complejo de Ru(II) se altera poco en relación con el de la molécula libre; sin embargo, cuando el N_2 se coordina con un centro metálico reductor más fuerte, este enlace se alarga considerablemente por la retrodonación de densidad electrónica a los orbitales π^* del N_2.



3 $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$

Compuestos simples

La amplia variedad de los posibles estados de oxidación para los elementos del grupo 15 puede entenderse en gran medida si se considera la configuración electrónica de dichos elementos: ns^2np^3. Esta configuración sugiere que el estado de oxidación más alto debería ser +5, como es el caso. De acuerdo con el efecto de par inerte, se esperaría también que el estado de oxidación +3 se estabilizase progresivamente desde el nitrógeno hacia el bismuto, como se observa de hecho.

El nitrógeno tiene una electronegatividad muy alta (únicamente superada por el oxígeno, el flúor y el cloro) y en muchos compuestos posee un estado de oxidación negativo, como los nitruros —que contienen al ion N^{3-}— y el amoniaco, NH_3. El nitrógeno únicamente alcanza estados de oxidación positivos en compuestos con elementos más electronegativos; además, puede alcanzar el estado de oxidación del grupo (+5), pero únicamente en condiciones mucho más fuertes de oxidación que las requeridas para alcanzar este estado por los otros elementos del grupo.

La naturaleza distinta del nitrógeno se debe en gran parte a su alta electronegatividad, a su pequeño radio atómico y a la ausencia de orbitales *d* accesibles. Así, el nitrógeno rara vez tiene números de coordinación mayores que 4 en compuestos moleculares simples, pero los elementos más pesados alcanzan frecuentemente números de coordinación de 5 y 6, como en el PCl_5 y el ion AsF_6^-.

14.4 Compuestos binarios

Los elementos del grupo 15 forman compuestos binarios al interactuar directamente con muchos elementos.

(a) Nitruros

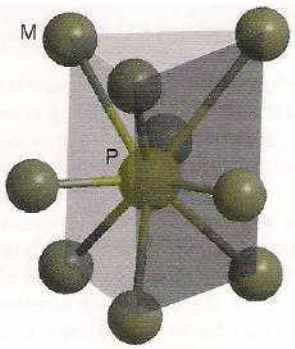
Punto clave: Los nitruros se clasifican en salinos, covalentes e intersticiales.

El nitrógeno forma compuestos binarios, los nitruros, con casi todos los elementos. Pueden prepararse por interacción directa del elemento con nitrógeno o amoniaco, o por descomposición térmica de una amida:

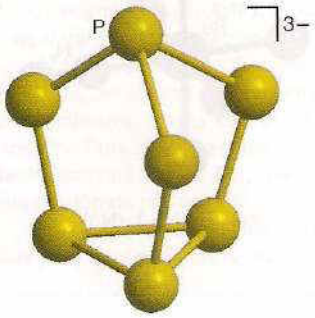
$$6\,Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2\,Li_3N(s)$$

$$3\,Ca(s) + 2\,NH_3(l) \rightarrow Ca_3N_2(s) + 3\,H_2(g)$$

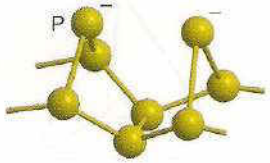
$$3\,Zn(NH_2)_2(s) \rightarrow Zn_3N_2(s) + 4\,NH_3(g)$$



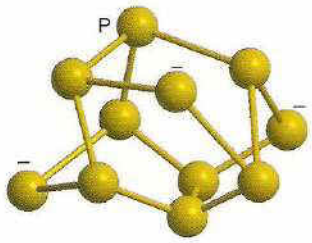
4



5 P_7^{3-}



6 $(P_8^{2-})_n$



7 P_{11}^{3-}

Los nitruros se clasifican como salinos, covalentes o intersticiales. Los compuestos del nitrógeno con el hidrógeno, el oxígeno y los halógenos se tratarán por separado.

Se puede considerar que los **nitruros salinos** contienen el ion nitruro, N^{3-}; sin embargo, la alta carga de este ion significa que es muy polarizante (sección 1.9e), por lo que los nitruros salinos probablemente tienen un considerable carácter covalente. El grupo de los nitruros salinos incluye al de litio, Li_3N, y los de los elementos del grupo 2, M_3N_2.

Los **nitruros covalentes**, en los que el enlace E—N es covalente, poseen una amplia gama de propiedades dependiendo del elemento al cual se una el nitrógeno. Algunos ejemplos de nitruros covalentes son el nitruro de boro, BN, el cianógeno, $(CN)_2$, el nitruro de fósforo, P_3N_5, el tetranitruro de tetraazufre, S_4N_4 y el dinitruro de diazufre, S_2N_2. Estos compuestos se discuten en el contexto del otro elemento.

La categoría más grande de nitruros está formada por los **nitruros intersticiales** de los elementos del bloque *d*, de fórmula MN, M_2N o M_4N. El átomo de N ocupa parte o todos los sitios octaédricos dentro de las redes compactas cúbica o hexagonal de los átomos metálicos. Los compuestos son duros e inertes, con brillo y conductividad metálica. Se utilizan ampliamente como materiales refractarios y tienen aplicaciones en crisoles, recipientes de reacción de alta temperatura y cubiertas para termopares.

(b) Fosfuros

Punto clave: Los fosfuros pueden ser ricos en un metal o en fósforo.

Al igual que el nitrógeno, el fósforo forma compuestos casi con cualquier elemento de la tabla periódica. Los compuestos del fósforo con el hidrógeno, el oxígeno y los halógenos se explican por separado. Los fosfuros de otros elementos pueden prepararse calentando el elemento apropiado con fósforo rojo en una atmósfera inerte:

$$nM + mP \rightarrow M_nP_m$$

Existen muchas variedades de fosfuros, con fórmulas que van de M_4P a MP_{15}. Éstos incluyen fosfuros ricos en el metal, en los que M:P >1, monofosfuros, en los que M:P = 1, y fosfuros ricos en fósforo, en los que M:P < 1. Los fosfuros ricos en el metal son usualmente materiales refractarios quebradizos, muy inertes y duros y se asemejan al metal asociado por tener conductividades eléctricas y térmicas elevadas. Las estructuras tienen un arreglo prismático trigonal de seis, siete, ocho o nueve iones metálicos que rodean a un átomo de P (**4**). Los monofosfuros adoptan diversas estructuras, lo cual depende del tamaño relativo del otro átomo. Por ejemplo, el AlP adopta la estructura de la blenda de zinc, el SnP la de la sal gema y el VP la del arsenuro de níquel (sección 3.9). Los fosfuros ricos en fósforo tienen puntos de fusión menores y son menos estables que los fosfuros ricos en el metal y los monofosfuros; asimismo, más que conductores son semiconductores. Los átomos del fósforo pueden estructurarse en anillos, cadenas o jaulas; por ejemplo, P_7^{3-} (**5**), $(P_8^{2-})_n$ (**6**) y P_{11}^{3-} (**7**).

(c) Arsenuros, antimonuros y bismuturos

Punto clave: Los arsenuros y antimonuros de indio y de galio son semiconductores.

Los compuestos formados entre los metales y el arsénico, el antimonio y el bismuto pueden prepararse por reacción directa entre los elementos:

$$Ni(s) + As(s) \rightarrow NiAs(s)$$

Los arsenuros y antimonuros de los elementos del grupo 13 indio y galio son semiconductores. El arsenuro de galio (GaAs) es el más importante y se utiliza para fabricar dispositivos como circuitos integrados, diodos emisores de luz y diodos láser. Su brecha de banda es similar a la del silicio y mayor que las de otros semiconductores de los grupos 13/15 (tabla 12.6, sección 23.18). El arsenuro de galio es superior al silicio para estas aplicaciones, debido a que tiene mayor movilidad electrónica y los dispositivos producen menos ruido electrónico. De todas formas, el silicio sigue aventajando al GaAs, dado que es barato y sus láminas son más resistentes que las del GaAs, debido a lo cual el procesamiento es más fácil. Los circuitos de arsenuro de galio se utilizan comúnmente en teléfonos celulares, comunicaciones satelitales y algunos sistemas de radar.

14.5 Azidas

Puntos clave: Las azidas son tóxicas e inestables y se utilizan como detonadores en explosivos.

Las azidas pueden sintetizarse por medio de la oxidación a temperaturas elevadas de sodamida (amiduro de sodio) con iones NO_3^- o con N_2O:

$$3\,NH_2^- + NO_3^- \xrightarrow{175^\circ C} N_3^- + 3\,OH^- - + NH_3$$

$$2\,NH_2^- + N_2O \xrightarrow{190^\circ C} N_3^- + OH^- + NH_3$$

El número de oxidación promedio del nitrógeno en el ion azida, N_3^-, es $-\frac{1}{3}$. El ion es isoelectrónico tanto con el óxido de dinitrógeno, N_2O, como con el dióxido de carbono y, al igual que estas dos moléculas, es lineal. Es una base de Brønsted razonablemente fuerte: el pK_a de su ácido conjugado, el ácido hidrazoico, HN_3, es 4.77, y se trata también de un buen ligante de los iones del bloque *d*. Sin embargo, los complejos de los metales pesados o sus sales, como el $Pb(N_3)_2$ y el $Hg(N_3)_2$, son detonadores sensibles al impacto.

Las azidas iónicas, como el NaN_3, son inestables termodinámicamente pero inertes cinéticamente, y pueden manipularse a temperatura ambiente. La azida de sodio es tóxica y se utiliza como preservativo químico y para el control de plagas. Cuando las azidas de los metales alcalinos se calientan o se detonan por impacto explotan y liberan N_2; esta reacción se aprovecha para inflar bolsas de aire de protección para chofer en los automóviles.

Se han sintetizado compuestos que contienen el catión polinitrógeno, N_5^+ a partir de especies que contienen los iones N_3^- y N_2F^+. Por ejemplo, el N_5AsF_6 se prepara a partir del N_2FAsF_6 con HN_3 en HF anhidro como disolvente:

$$N_2FAsF_6(sol) + HN_3(sol) \rightarrow N_5AsF_6(sol) + HF(l)$$

El compuesto resultante es un sólido blanco que se descompone explosivamente por arriba de los 250° C, y se trata de un poderoso agente oxidante que inflama material orgánico incluso a bajas temperaturas. Se pueden preparar sales de cationes con una carga 2+ más grandes a partir de sales de cationes con carga 1+ en HF anhidro:

$$N_5SbF_6(sol) + Cs_2SnF_6(sol) \rightarrow (N_5)_2SnF_6(sol) + 2\,CsSbF_6(s)$$

El producto es un sólido blanco sensible a la fricción que por encima de los 250° C se descompone en N_5SnF_6. Este producto, N_5SnF_6, es estable hasta los 500° C.

Ejemplo 14.2 Descomposición de la azida de sodio

Una bolsa de aire de protección típica contiene aproximadamente 50 g de NaN_3. Calcule el volumen de nitrógeno producido cuando la azida se detona a temperatura y presión ambiente (20° C y 1.0 atm).

Respuesta La reacción de descomposición es $2\,NaN_3(s) \rightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$. Los 50 g de azida de sodio contienen 0.77 moles de NaN_3, que liberan 1.2 moles de N_2. Esta cantidad ocupa 26 dm^3 a 20° C y 1.0 atm. Como la bolsa de aire tiene un volumen restringido, la presión del nitrógeno en la bolsa de aire será alta y proporcionará de esta manera protección al conductor.

Autoevaluación 14.2 ¿Por qué la bolsa de aire también contiene KNO_3 y SiO_2?

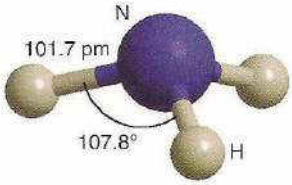
14.6 Hidruros

Todos los elementos del grupo 15 forman compuestos simples con el hidrógeno. El amoniaco es de gran importancia en la industria y se produce a escala masiva. Todos los hidruros EH_3 son tóxicos. A su vez, el nitrógeno también forma un hidruro en forma de cadena, la hidrazina, N_2H_4.

(a) Amoniaco

Puntos clave: El amoniaco se produce por medio del proceso Haber; se emplea para producir fertilizantes y muchos otros productos químicos útiles que contienen nitrógeno.

El amoniaco, NH_3 (8), es un gas incoloro, intensamente picante, que puede ser tóxico en altos niveles de exposición. Se produce a nivel mundial en grandes cantidades para su uso como



8 Amoniaco, NH_3, C_{3v}

fertilizante y como fuente primaria de nitrógeno en la producción de muchas sustancias químicas. Como ya se ha mencionado, el proceso Haber se utiliza para toda la producción global. En este proceso, el nitrógeno y el hidrógeno se combinan a altas temperaturas (450° C) y presiones (100 atm):

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$$

El N_2 y el H_2 se combinan sobre un catalizador de hierro (Fe_3O_4) mezclado con promotores; los promotores requeridos incluyen al SiO_2, el MgO y otros óxidos (capítulo 25). La reacción se desarrolla a altas temperaturas y en presencia del catalizador para vencer la inercia cinética del N_2, y a altas presiones para superar el efecto termodinámico de una constante de equilibrio no favorecida a la temperatura de operación.

Tan novedosos e importantes eran los problemas químicos e ingenieriles surgidos de la entonces desconocida área de la tecnología de alta presión a gran escala (inicios del siglo xx), que fueron concedidos dos premios Nobel: uno fue para Fritz Haber (en 1918), quien desarrolló el proceso químico, y el otro para Carl Bosch (en 1931), ingeniero químico que diseñó las primeras plantas para realizar el proceso de Haber. El **proceso de Haber-Bosch** ha tenido gran influencia en la civilización, debido a que el amoniaco es la primera fuente de la mayoría de compuestos que contienen al nitrógeno, incluidos los fertilizantes y la mayoría de compuestos nitrogenados que son comercialmente importantes. Antes del desarrollo del proceso, las principales fuentes de nitrógeno para los fertilizantes eran el guano (excremento de ave) y el salitre, que tenía que ser extraído y transportado de Sudamérica. A principios del siglo xx se predicaba acerca de futuras hambrunas extendidas a lo largo de Europa, lo cual nunca llegó a suceder debido a la disponibilidad extensa de los fertilizantes basados en el nitrógeno.

El punto de ebullición del amoniaco es de −33° C, mayor que el de los hidruros de los otros elementos del grupo, e indica la influencia de un extenso enlace de hidrógeno. El amoniaco líquido es un disolvente no acuoso útil para solutos como los alcoholes, aminas, sales de amonio, amidas y cianuros. Las reacciones en amoniaco líquido se asemejan mucho a las de las soluciones acuosas, como indican los siguientes equilibrios de autoprotólisis:

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$2\,NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+(am) + NH_2^-(am)$$

Muchas de las reacciones son análogas a las realizadas en agua. Por ejemplo, se pueden desarrollar simples reacciones de neutralización ácido-base:

$$NH_4Cl(am) + NaNH_2(am) \rightleftharpoons NaCl(am) + 2\,NH_3(l)$$

El amoniaco es un excelente disolvente para los metales del grupo 1: por ejemplo, es posible disolver 330 g de cesio en 100 g de amoniaco líquido a −50° C. Estas soluciones de vivos colores son conductoras de electricidad y contienen electrones solvatados (sección 10.10).

El amoniaco es una base débil soluble en agua:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad pK_b = 4.75$$

Las propiedades químicas de las sales de amonio son muy similares a las de las sales del grupo 1, especialmente las de K^+ y Rb^+. Son solubles en agua y las soluciones de las sales de los ácidos fuertes, como el NH_4Cl, son ácidas debido al equilibrio:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \qquad pK_a = 9.25$$

Las sales de amonio se descomponen fácilmente al calentarse y en el caso de muchas sales, como los halogenuros, carbonatos y sulfatos, se desprende amoniaco:

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

$$(NH_4)_2SO_4(s) \rightarrow NH_3(g) + H_2SO_4(l)$$

Cuando el anión se oxida, como en el caso del NO_3^-, ClO_4^- y $Cr_2O_7^{2-}$, el NH_4^+ se oxida a N_2 o N_2O:

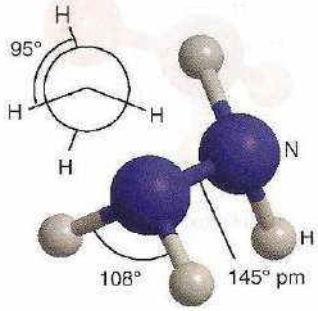
$$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

El nitrato de amonio se utiliza en grandes cantidades como fertilizante, además de ser un componente de los explosivos. Cuando se calienta con intensidad o se detona, la descomposición de

2 moles de $NH_4NO_3(s)$ produce 7 moles de moléculas gaseosas, que corresponden a un incremento en volumen de unos 200 cm^3 iniciales a unos 140 dm^3 finales, o sea, un factor de 700:

$$2\,NH_4NO_3(s) \rightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

Para que los fertilizantes de nitrato sean más estables, se suele mezclarlos con materiales como el carbonato cálcico o el sulfato de amonio. Este último y los hidrogenofosfatos de amonio, $NH_4H_2PO_4$ y $(NH_4)_2HPO_4$, se utilizan también como fertilizantes, al ser el fosfato un nutriente para las plantas. El perclorato de amonio se usa como agente oxidante en los propulsores de combustible sólido de los cohetes.



9 Hidrazina, N_2H_4

(b) Hidrazina e hidroxilamina

Punto clave: La hidrazina es una base más débil que el amoniaco y forma dos series de sales.

La hidrazina, N_2H_4, es un líquido incoloro humeante con un olor parecido al del amoniaco. Tiene un intervalo líquido similar al del agua (2—114° C), lo que indica la presencia de enlaces de hidrógeno. En la fase líquida, la hidrazina adopta una conformación *gauche* alrededor del enlace N—N (**9**).

La hidrazina se produce mediante el *proceso Raschig*, en el que el amoniaco y el hipoclorito de sodio reaccionan en solución acuosa diluida. La reacción se desarrolla en varias fases, que se pueden simplificar de la siguiente forma:

$$NH_3(ac) + NaOCl(ac) \rightarrow NH_2Cl(ac) + NaOH(ac)$$

$$2\,NH_3(ac) + NH_2Cl(ac) \rightarrow N_2H_4(ac) + NH_4Cl(ac)$$

Existe una reacción secundaria competidora que se cataliza por medio de iones metálicos *d*:

$$N_2H_4(ac) + 2\,NH_2Cl(ac) \rightarrow N_2(g) + 2\,NH_4Cl(ac)$$

Se añade gelatina a la mezcla de reacción para atrapar los iones metálicos *d* y formar con éstos un complejo. La solución acuosa diluida de hidrazina producida de esta manera se convierte en una solución concentrada de hidrato de hidrazina, $N_2H_4{\cdot}H_2O$, mediante destilación. Comercialmente se prefiere a este producto por ser más barato que la hidrazina pura y por tener un intervalo líquido más amplio. La hidrazina se produce por destilación del hidrato en presencia de un agente secante como, el KOH o el NaOH sólidos.

La hidrazina es una base más débil que el amoniaco:

$$N_2H_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons N_2H_5^+(ac) + OH^-(ac) \qquad pK_b = 7.93$$

$$N_2H_5^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons N_2H_6^{2+}(ac) + OH^-(ac) \qquad pK_b = -1.05$$

Reacciona con ácidos para formar dos series de sales: N_2H_5X y $N_2H_6X_2$.

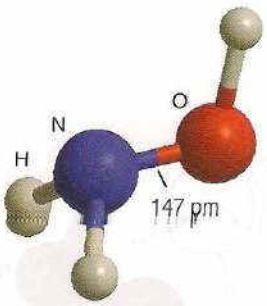
El uso más importante de la hidrazina y sus derivados metilados, CH_3NHNH_2 y $(CH_3)_2NNH_2$, es como combustible de cohetes. La hidrazina se utiliza también como agente de expansión para espumas sintéticas y como tratamiento para el agua de los calentadores con el fin de expulsar el oxígeno disuelto y prevenir de esta forma la oxidación de las tuberías. Tanto el N_2H_4 como el catión $N_2H_5^+$ son agentes reductores y se emplean en la recuperación de metales preciosos.

Ejemplo 14.3 Evaluación de los combustibles para cohetes

Tanto la hidrazina, N_2H_4, como la dimetilhidrazina, $N_2H_2(CH_3)_2$, se utilizan como combustibles de cohetes. Dados los siguientes datos, sugiera cuál sería el combustible termodinámicamente más eficiente.

	$\Delta_f H^\ominus$/kJ mol^{-1})
$N_2H_4(l)$	+50.6
$N_2H_2(CH_3)_2(l)$	+42.0
$CO_2(g)$	−394
$H_2O(g)$	−242

Respuesta Las reacciones de combustión son $N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$ y $N_2H_2(CH_3)_2(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(g) + 2\,CO_2(g)$. La entalpía de reacción se calcula de $\sum \Delta_f H^\ominus$(productos) − $\sum \Delta_f H^\ominus$(reactivos), y da valores de −534 kJ mol^{-1} para N_2H_4 y de −1796 kJ mol^{-1} para



10 Hidroxilamina, NH_2OH

$N_2H_2(CH_3)_2$. Un factor importante para la selección de combustibles para cohetes es la entalpía específica, que para estos combustibles tiene valores de −16.7 y −29.9 kJ g^{-1}, respectivamente, lo cual indica que el $N_2H_2(CH_3)_2$ es el mejor combustible cuando la masa resulte significativa.

Autoevaluación 14.3 También se utilizan como combustibles para cohetes hidrocarburos refinados e hidrógeno líquido. ¿Cuáles son las ventajas de la dimetilhidrazina sobre estos combustibles?

La hidroxilamina, NH_2OH (**10**), es un sólido incoloro higroscópico con bajo punto de fusión (32° C); suele encontrarse disponible en forma de una sal o en solución acuosa y es una base más débil que el amoniaco o la hidrazina:

$$NH_2OH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3OH^+(ac) + OH^-(ac) \qquad pK_b = 8.18$$

La hidroxilamina anhidra puede prepararse si se añade butóxido de sodio, NaC_4H_9O (NaOBu), a una solución de clorhiodrato de hidroxilamina en 1-butanol. El NaCl producido se elimina por filtrado y la hidroxilamina se precipita al añadir éter.

$$[NH_3OH]Cl(sol) + NaOBu \rightarrow NH_2OH(sol) + NaCl(s) + BuOH(l)$$

El uso comercial más importante de la hidroxilamina es en la síntesis de caprolactama, que es un producto intermediario para la producción de nailon.

(c) Fosfina, arsina y estibina

Puntos clave: A diferencia del amoniaco líquido, la fosfina, la arsina y la estibina líquidas no se asocian por medio de enlaces de hidrógeno; sus análogos alquilados y arilados, mucho más estables, son útiles ligantes blandos.

En contraste con el liderazgo que tiene el amoniaco en la química del nitrógeno, los hidruros altamente venenosos de los elementos no metálicos más pesados del grupo 15 (en particular la fosfina, PH_3, y la arsina, AsH_3) son de menor importancia en la química de sus elementos respectivos. Tanto la fosfina como la arsina se utilizan en la industria de semiconductores para dopar la sílice o para preparar otros compuestos semiconductores, como el GaAs, por deposición química del vapor. Estas reacciones térmicas de descomposición reflejan la energía de formación de Gibbs positiva para estos hidruros.

La síntesis comercial del PH_3 utiliza la desproporción del fósforo blanco en solución básica:

$$P_4(s) + 3\ OH^-(ac) + 3\ H_2O(l) \rightarrow PH_3(g) + 3\ H_2PO_2^-(ac)$$

La arsina y la estibina pueden prepararse por protólisis de compuestos que contienen un metal electropositivo en combinación con arsénico o antimonio:

$$Zn_3E_2(s) + 6\ H_2O^+(ac) \rightarrow 2\ EH_3(g) + 3\ Zn^{2+}(ac) + H_2O(l) \qquad (E = As, Sb)$$

La fosfina y la arsina son gases venenosos que se inflaman fácilmente en el aire, pero sus derivados orgánicos, mucho más estables, PR_3 y AsR_3 (R = grupos alquilo o arilo) se utilizan ampliamente como ligantes en química de coordinación de metales. En contraste con las propiedades donadoras duras de los ligantes amoniaco y de las alquilaminas, las organofosfinas y las organoarsinas como el $P(C_2H_5)_3$ y el $As(C_6H_5)_3$ son ligantes blandos y, por tanto, generalmente se incorporan a complejos metálicos que tienen átomos metálicos centrales con estados de oxidación bajos. La estabilidad de estos complejos se relaciona con la naturaleza blanda del aceptor para metales en estados de oxidación bajos, y con la estabilidad de las combinaciones dador blando-aceptor blando (sección 4.15).

A partir de los puntos de ebullición graficados en la figura 9.4, es evidente que PH_3, AsH_3 y SbH_3 están sujetos de escasos (si es que los hay) enlaces de hidrógeno consigo mismos; sin embargo, PH_3 y AsH_3 pueden ser protonados por ácidos fuertes, como el HI, para formar iones fosfonio y estibonio, PH_4^+ y SbH_4^+, respectivamente.

Todos los hidruros del grupo 15 son piramidales, pero el ángulo de enlace decrece al descender por el grupo:

NH_3, 107.8° PH_3, 93.6° AsH_3, 91.8° SbH_3, 91.3°

El gran cambio en el ángulo de enlace ha sido atribuido al decremento del alcance de la hibridización sp^3 del NH_3 al SbH_3 pero es más probable que se deba a efectos estéricos. Los pares de electrones en el enlace E—H se repelen entre sí. Esta repulsión es mayor cuando el elemento

central, E, es pequeño (como en el NH_3) y los átomos H se encuentran lo más separados posible entre sí en un arreglo parecido al tetraedro. Al incrementarse el tamaño del átomo central bajando por la serie, la repulsión entre los pares de enlace decrece y el ángulo de enlace se acerca a 90°.

14.7 Halogenuros

Los compuestos halógenos del fósforo, arsénico y antimonio son numerosos e importantes para la química sintética. Se conocen trihalogenuros para todos los elementos del grupo 15; sin embargo, mientras que se conocen pentafluoruros para todos los miembros del grupo desde el P hasta el Bi, únicamente se conocen pentacloruros para el P, As y Sb y sólo el pentabromuro para el P. El nitrógeno no alcanza su estado de oxidación de grupo (+5) en compuestos halogenados binarios neutros, pero sí en NF_4^+. Se presume que un átomo N es demasiado pequeño para que el NF_5 sea físicamente viable. La dificultad de oxidar el Bi(III) a Bi(V) por medio de cloro o bromo es un ejemplo del efecto par-inerte (capítulo 12). Existe el pentafluoruro de bismuto, BiF_5, pero no el $BiCl_5$ ni el $BiBr_5$.

(a) Halogenuros de nitrógeno

Punto clave: Los trihalogenuros de nitrógeno, excepto el NF_3, tienen estabilidad limitada y el triyoduro de nitrógeno es peligrosamente explosivo.

El trifluoruro de nitrógeno, NF_3, es el único compuesto halógeno binario exoérgico del nitrógeno. Esta molécula piramidal no es muy reactiva; así, a diferencia del NH_3, no es una base de Lewis debido a que los átomos fuertemente electronegativos del F hacen que el par de electrones no compartido se vuelva no disponible: mientras que la polaridad en el enlace N—H del NH_3 es $^{\delta-}N—H^{\delta+}$, en el del enlace N—F en el NF_3 es $^{\delta+}N—F^{\delta-}$. El trifluoruro de nitrógeno puede convertirse en la especie de N(V) NF_4^+, por medio de la reacción:

$$NF_3(l) + 2\,F_2(g) + SbF_5(l) \rightarrow [NF_4^+][SbF_6^-](sol)$$

El tricloruro de nitrógeno, NCl_3, es un aceite amarillo altamente endoérgico y explosivo que se prepara comercialmente por medio de la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de amonio, y alguna vez se utilizó como blanqueador oxidante para la harina. Las electronegatividades del nitrógeno y el cloro son las mismas y el enlace N—Cl casi no es polar. El tribromuro de nitrógeno, NBr_3, es un aceite rojo profundo explosivo, mientras que el triyoduro de nitrógeno, NI_3, únicamente se conoce en la forma del amoniato altamente explosivo $NI_3{\cdot}NH_3$. El hidrógeno es más electronegativo que el bromo y el yodo, por lo que los enlaces N—X son polares en el sentido $^{\delta-}N—X^{\delta+}$. Formalmente, los números de oxidación son −3 para el N y +1 para cada halógeno.

(b) Halogenuros de los elementos pesados

Puntos clave: Mientras que los halogenuros del nitrógeno tienen estabilidad limitada, sus congéneres más pesados forman una extensa serie de compuestos; a su vez, los trihalogenuros y pentahalogenuros son materiales de partida útiles para la síntesis de derivados por reemplazo metatético del halogenuro.

Los trihalogenuros y pentahalogenuros de los elementos del grupo 15 distintos del nitrógeno se utilizan extensamente en química sintética, y la simplicidad de sus fórmulas empíricas oculta una química estructural interesante y variada.

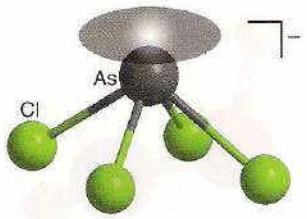
Los trihalogenuros van desde gases y líquidos volátiles, como el PF_3 (p.e. −102° C) y el AsF_3 (p.e. 63° C), hasta los sólidos, como el BiF_3 (p.f. 649° C). Un método común de preparación es la reacción directa del elemento con el halógeno. Para el fósforo, el trifluoruro se prepara por metátesis del tricloruro con un fluoruro:

$$2\,PCl_3(l) + 3\,ZnF_2(s) \rightarrow 2\,PF_3(g) + 3\,ZnCl_2(s)$$

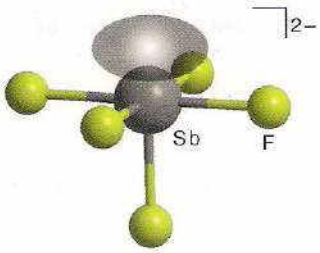
Los tricloruros PCl_3, $AsCl_3$ y $SbCl_3$ son materiales de partida útiles para la preparación de una variedad de derivados alquilados, arilados, alcoxilados y aminados, debido a su susceptibilidad a sufrir protólisis y metátesis:

$$ECl_3(sol) + 3\,EtOH(l) \rightarrow E(OEt)_3(sol) + 3\,HCl(sol) \qquad (E = P, As, Sb)$$

$$ECl_3(sol) + 6\,Me_2NH(sol) \rightarrow E(NMe_2)_3(sol) + 3\,[Me_2NH_2]Cl(sol) \qquad (E = P, As, Sb)$$



11 $AsCl_4^-$, C_{4v}



12 SbF_5^{2-}, C_{4v}

13 Sb_4F_{20}

El trifluoruro de fósforo, PF_3, es un ligante curioso porque en algunos aspectos se parece al CO. Al igual que esta molécula, es un débil dador σ pero un fuerte aceptor π, y existen complejos de PF_3 que son análogos a los carbonilos, como el $Ni(PF_3)_4$, el análogo del $Ni(CO)_4$ (sección 21.18). El carácter aceptor π se atribuye a un LUMO antienlazante P—F, que principalmente tiene carácter de orbital *p* del fósforo. Los trihalogenuros actúan también como ácidos blandos de Lewis frente a bases de Lewis como las trialquilaminas y los halogenuros. Se han aislado muchos complejos halogenuro, como las especies mononucleares simples $AsCl_4^-$ (**11**) y SbF_5^{2-} (**12**). También se conocen aniones dinucleares y polinucleares más complejos unidos por puentes de halogenuro, como la cadena polimérica $([BiBr_3]^{2-})_n$ en la que el Bi(I) está rodeado por un octaedro distorsionado de átomos de Br.

Los pentahalogenuros van desde gases, como el PF_5 (p. e. −85° C) y AsF_5 (p. e. −53° C), hasta sólidos, como el PCl_5 (que sublima a 162° C) y el BiF_5 (p.f. 154° C). Las moléculas pentacoordinadas en fase gaseosa son dipiramidales trigonales. En contraste con el PF_5 y el AsF_5, el SbF_5 es un líquido muy viscoso en el que las moléculas se asocian por medio de puentes de átomos F. En el SbF_5 sólido estos puentes producen un tetrámero cíclico (**13**), que refleja la tendencia del Sb(V) a alcanzar un número de coordinación de 6.

Un fenómeno parecido sucede con el PCl_5, que existe en estado sólido como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$. En este caso, la contribución iónica a la entalpía reticular proporciona la fuerza motriz para la transferencia de un ion Cl^- de una molécula de PCl_5 a otra. Otro factor contribuyente puede ser el empaquetamiento más eficiente de las unidades PCl_4 y PCl_6, en comparación con el apilamiento menos eficaz de las unidades de PCl_5. Los pentafluoruros de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto son ácidos fuertes de Lewis (sección 4.11). El SbF_5 es un ácido de Lewis muy fuerte, incluso más que los halogenuros de aluminio. Cuando se añade SbF_5 o AsF_5 al HF anhidro, se forma un *superácido* que es más fuertemente ácido que el HF (véase el cuadro 4.2):

$$SbF_5(l) + HF(l) \rightarrow H_2F^+(sol) + SbF_6^-(sol)$$

De los pentacloruros, el PCl_5 y el $SbCl_5$ son estables, mientras que el $AsCl_5$ es muy inestable, diferencia que constituye una manifestación del efecto de la alternancia. La inestabilidad del $AsCl_5$ se atribuye a la mayor carga nuclear efectiva que surge de la baja protección de los electrones 3*d*, que lleva a una *contracción del bloque d* y a una disminución de la energía de los orbitales 4*s* en el As. En consecuencia, es más difícil promover un electrón 4*s* para formar el $AsCl_5$.

Los pentahalogenuros de fósforo y antimonio son muy útiles en síntesis; a su vez, el pentacloruro de fósforo, PCl_5, se utiliza ampliamente en el laboratorio y en la industria como materia prima y algunas de sus reacciones características se muestran en la figura 14.5. Es de observarse, por ejemplo, que la reacción del PCl_5 con ácidos de Lewis conduce a sales de PCl_4^+, y las bases simples de Lewis como el F^- conducen a complejos hexacoordinados como el PF_6^-. Los compuestos que contienen NH_2 llevan a la formación de enlaces PN, y la interacción del PCl_5 con H_2O o con P_4O_{10} lleva a $O{=}PCl_3$.

14.8 Oxohalogenuros

Puntos clave: Los halogenuros de nitrosilo y nitrilo son agentes halogenantes útiles, mientras que los de fosforilo son importantes para la síntesis industrial de derivados organofósforados.

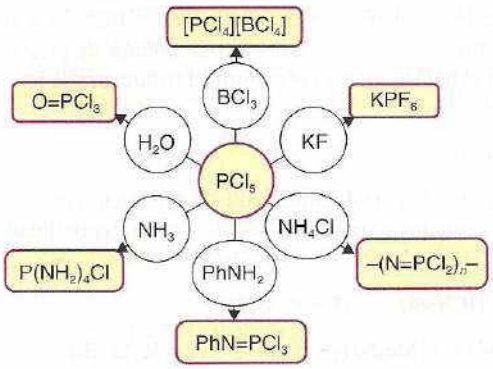


Figura 14.5 Usos del pentacloruro de fósforo.

El nitrógeno forma los halogenuros de nitrosilo, NOX, y los halogenuros de nitrilo, NO_2X. Los halogenuros de nitrosilo y el NO_2F se preparan por interacción directa del halógeno con el NO o con el NO_2, respectivamente:

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,NOCl(g)$$

$$2\,NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\,NO_2F(g)$$

Todos ellos son gases reactivos. Los oxofluoruros y oxocloruros son útiles agentes clorinantes y fluorinantes.

El fósforo forma fácilmente los halogenuros de fosforilo $POCl_3$ y $POBr_3$ por medio de la reacción de los trihalogenuros PX_3 con el O_2 a temperatura ambiente. Por otra parte, los análogos del flúor y del yodo se preparan por medio de la reacción del $POCl_3$ con un fluoruro o un yoduro metálico:

$$POCl_3(l) + 3\,NaF(s) \rightarrow POF_3(g) + 3\,NaCl(s)$$

Todas las moléculas son tetraédricas y contienen un enlace P=O. El POF_3 es gaseoso, el $POCl_3$ un líquido incoloro, el $POBr_3$ un sólido color café y el POI_3 un sólido color violeta. Todos ellos se hidrolizan fácilmente, humean en el aire y forman aductos con los ácidos de Lewis; además, proporcionan una ruta para la síntesis de los compuestos organofosforados que se producen en gran escala para utilizarse como plastificadores, aditivos para el petróleo, pesticidas y surfactantes. Por ejemplo, la reacción con los alcoholes y los fenoles genera $(RO)_3PO$ y los reactivos de Grignard (sección 11.10) conducen a R_nPOCl_{n-1}:

$$3\,ROH(l) + POCl_3(l) \rightarrow (RO)_3PO(sol) + 3\,HCl(sol)$$

$$n\,RMgBr(sol) + POCl_3(sol) \rightarrow R_nPOCl_{n-1}(sol) + n\,MgBrCl(s)$$

14.9 Óxidos y oxoaniones del nitrógeno

Punto clave: Las reacciones de los compuestos nitrógeno-oxígeno que liberan o consumen N_2 son generalmente muy lentas a temperaturas normales y pH = 7.

Se pueden deducir las propiedades redox de los compuestos de los elementos del grupo 15 en disolución ácida acuosa a partir del diagrama de Frost mostrado en la figura 14.6. Las pendientes pronunciadas de las líneas al extremo derecho del diagrama muestran la tendencia termodinámica a la reducción de los estados de oxidación +5 de los elementos. Por ejemplo, muestran que el Bi_2O_5 es en potencia un agente oxidante muy fuerte, lo cual resulta compatible con el efecto par inerte y la tendencia del Bi(V) a formar Bi(III). El otro agente oxidante más fuerte es el NO_3^-. Tanto el As(V) como del Sb(V) son agentes oxidantes más suaves y el P(V), en forma de ácido fosfórico, es un oxidante muy débil.

Las propiedades redox del nitrógeno son importantes debido a su amplia presencia en la atmósfera, la biosfera, la industria y los laboratorios. La química del nitrógeno es muy compleja, en parte debido al gran número de estados de oxidación accesibles, pero también debido a que las reacciones termodinámicamente favorables suelen ser lentas o tienen velocidades que dependen en forma crucial de la identidad de los reactivos. Al ser la molécula de N_2 cinéticamente inerte, las reacciones redox que consumen N_2 son lentas; más aún, por razones mecanísticas que parecen diferir en cada caso, la formación de N_2 es usualmente lenta y puede ser evitada en solución acuosa (figura 14.7). Al igual que con otros elementos del bloque *p*, las barreras que se presentan para la reacción de los oxoaniones en estado de oxidación alto, como el NO_3^-, son mayores que para los oxoaniones con bajo estado de oxidación, como el NO_2^-. Se debe también recordar que los valores de pH bajos mejoran el poder oxidante de los oxoaniones (sección 5.12). Valores bajos de pH también aceleran a menudo sus reacciones oxidantes por protonación y se cree que este paso facilita la ruptura subsecuente del enlace NO.

La tabla 14.2 sintetiza algunas de las propiedades de los óxidos de nitrógeno y la tabla 14.3 hace lo mismo para los oxoaniones de nitrógeno. Ambas tablas nos ayudan a navegar a través de los detalles de sus propiedades.

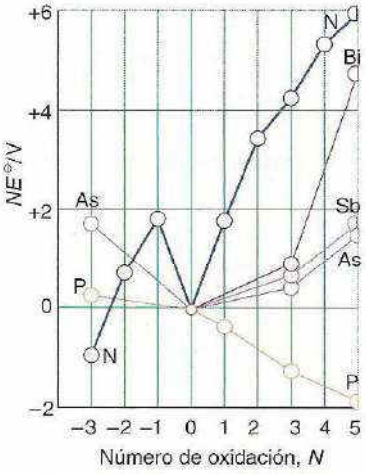


Figura 14.6 Diagrama de Frost para los elementos del grupo del nitrógeno en solución ácida. Las especies con número de oxidación −3 son el NH_3, el PH_3 y el AsH_3, y aquellos con números de oxidación −2 y −1 son el N_2H_4 y el NH_2OH, respectivamente. Los estados de oxidación positivos se refieren a las especies oxo o hidroxo, más estables en solución ácida, y que pueden ser óxidos, oxoácidos u oxoaniones.

(a) Óxidos y oxoaniones de nitrógeno(V)

Puntos clave: El ion nitrato es un agente oxidante fuerte pero lento a temperatura ambiente; se puede acelerar la reacción con ácidos fuertes y calor.

La fuente más común de N(V) es el ácido nítrico, HNO_3, un compuesto químico de importancia industrial utilizado en la producción de fertilizantes, explosivos y una amplia variedad de

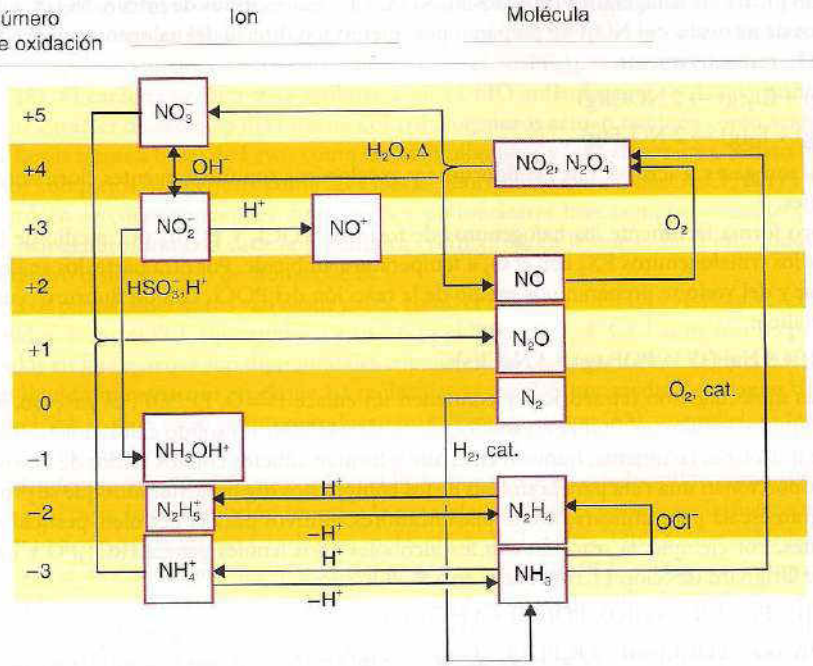


Figura 14.7 Interconversión de especies importantes del nitrógeno.

sustancias que contienen nitrógeno. Este compuesto se produce mediante versiones modernas del *proceso Ostwald*, que usa una ruta indirecta desde el N_2 hasta el compuesto altamente oxidado HNO_3 pasando por el NH_3, que se encuentra, en el otro extremo, completamente reducido. Así, después de haberse reducido el nitrógeno por el proceso Haber al estado −3 como NH_3, éste se oxida al estado +4:

$$4\,NH_3(g) + 7\,O_2(g) \rightarrow 6\,H_2O(g) + 4\,NO_2(g) \qquad \Delta_r G^\ominus = -308.0\ \text{kJ (mol NO}_2)^{-1}$$

El NO_2 se desproporciona y da N(II) y N(V) en agua a temperaturas elevadas:

$$3\,NO_2(ac) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(ac) + NO(g) \qquad \Delta_r G^\ominus = -5.0\ \text{kJ (mol HNO}_3)^{-1}$$

Todas las etapas están favorecidas termodinámicamente. El subproducto NO se oxida a NO_2 con el O_2 y se recicla. Esta ruta indirecta se utiliza debido a que la oxidación directa del N_2 al NO_2 está desfavorecida termodinámicamente, con $\Delta_f G^\ominus\ (NO_2) = +51\ \text{kJ}^{-1}$. Este carácter endoérgico se debe en parte a la gran fortaleza del enlace N≡N.

Los datos de potenciales estándar muestran que el ion NO_3^- es un agente oxidante moderadamente fuerte; sin embargo, sus reacciones suelen ser lentas en solución ácida diluida. Como la protonación de un átomo de oxígeno favorece la ruptura del enlace NO, el HNO_3 concentrado (con el NO_3^- protonado) desarrolla reacciones más rápidas que el ácido diluido (en el que HNO_3 está completamente ionizado). También es un agente oxidante termodinámicamente más potente a valores bajos de pH. Una manifestación de este carácter oxidante es el color amarillo del ácido concentrado, que indica su inestabilidad respecto a su descomposición a NO_2:

$$4\,HNO_3(ac) \rightarrow 4\,NO_2(ac) + 2\,O_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

La luz y el calor aceleran esta descomposición.

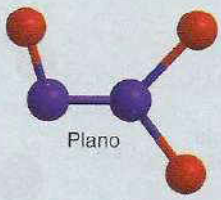
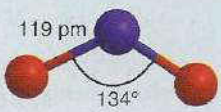
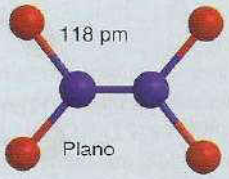
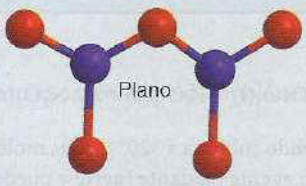
La reducción de los iones NO_3^- rara vez conduce a un único producto, dado que se hallan disponibles muchos estados de oxidación menores para el nitrógeno. Por ejemplo, un agente reductor fuerte como el zinc puede reducir una importante proporción del HNO_3 diluido a un estado de oxidación −3:

$$HNO_3(ac) + 4\,Zn(s) + 9\,H^+(ac) \rightarrow NH_4^+(ac) + 3\,H_2O(l) + 4\,Zn^{2+}(ac)$$

Un agente reductor más débil, como el cobre, llega únicamente hasta el estado de oxidación +4 en el ácido concentrado:

$$2\,HNO_3(ac) + Cu(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow 2\,NO_2(g) + Cu^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Tabla 14.2 Óxidos de nitrógeno

Número de oxidación	Fórmula	Nombre	Estructura (fase gaseosa)	Comentarios
+1	N_2O	Óxido nitroso (óxido de dinitrógeno)		Gas incoloro, no muy reactivo
+2	NO	Óxido nítrico (monóxido de nitrógeno)		Gas incoloro, reactivo, paramagnético
+3	N_2O_3	Trióxido de dinitrógeno		Sólido azul (p.f. −101° C) que se disocia en NO y NO_2 en la fase gaseosa
+4	NO_2	Dióxido de nitrógeno		Gas color café, reactivo y paramagnético
+4	N_2O_4	Tetróxido de dinitrógeno		Líquido incoloro (p.f. −11° C); en equilibrio con el NO_2 en la fase gaseosa
+5	N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno		Sólido incoloro e iónico $[NO_2][NO_3]$ (p.f. 32° C); inestable

Con el ácido diluido, se favorece el estado de oxidación +2 y se forma NO:

$$2\,NO_3^-(ac) + 3\,Cu(s) + 8\,H^+(ac) \rightarrow 2\,NO(g) + 3\,Cu^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Cuando se mezclan ácido nítrico y ácido hidroclórico concentrados, se forma *agua regia*, fumante y de color naranja:

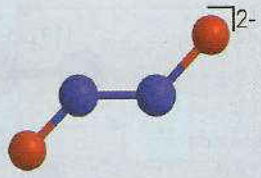
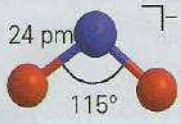
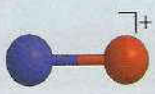
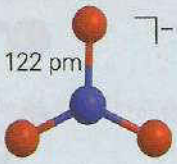
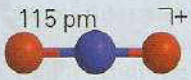
$$HNO_3(ac) + 3\,HCl(ac) \rightarrow NOCl(g) + Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Agua regia significa *agua real* en latín, y fue denominada de esta manera por los alquimistas debido a su capacidad para disolver los metales nobles oro y platino. El oro se disuelve en muy poca proporción en el ácido nítrico concentrado. En el agua regia los iones cloruro presentes reaccionan inmediatamente con los iones Au^{3+} formados para producir $[AuCl_4]^-$, removiendo con ello al Au del subproducto de la reacción de oxidación:

$$Au(s) + NO_3^-(ac) + 4\,Cl^-(ac) + 4\,H^+(ac) \rightarrow [AuCl_4]^-(ac) + NO(g) + 2\,H_2O(l)$$

El anhídrido de ácido nítrico es N_2O_5, un sólido cristalino cuya fórmula más precisa es $[NO_2^+][NO_3^-]$ y puede prepararse mediante la deshidratación del ácido nítrico con P_4O_{10}:

Tabla 14.3 Oxoaniones del nitrógeno

Número de oxidación	Fórmula	Nombre común	Estructura	Comentarios
+1	$N_2O_2^{2-}$	Hiponitrito		Actúa por lo general como agente reductor
+3	NO_2^-	Nitrito		Base débil; actúa como agente oxidante y agente reductor
+3	N^+	Nitrosonio (catión nitrosilo)		Agente oxidante y ácido de Lewis; ligante aceptor π
+5	NO_3^-	Nitrato		Base muy débil; agente oxidante
+5	NO_2^+	Nitronio (catión nitrilo)		Agente oxidante, agente nitrante y ácido de Lewis

$$HNO_3(l) + P_4O_{10}(s) \rightarrow 2\ N_2O_5(s) + 4\ HPO_3(l)$$

El sólido sublima a 320° C y las moléculas gaseosas se disocian para dar NO_2 y O_2. El compuesto es un agente oxidante fuerte y puede utilizarse para la síntesis de nitratos anhidro:

$$N_2O_5(s) + Na(s) \rightarrow NaNO_3(s) + NO_2(g)$$

Ejemplo 14.4 Correlación de tendencias en las estabilidades del N(V) y el Bi(V)

Los compuestos de N(V) y Bi(V) son agentes oxidantes más fuertes que los de los tres elementos intermedios del grupo que también poseen estados de oxidación +5. Correlacione esta observación con las tendencias de la tabla periódica.

Respuesta Los elementos ligeros del bloque *p* son más electronegativos que los elementos inmediatamente por debajo de ellos en la tabla periódica; por tanto, estos elementos ligeros suelen ser oxidados con menor facilidad. El nitrógeno es por lo general un buen agente oxidante en sus estados de oxidación positivos. El bismuto es mucho menos electronegativo, pero favorece el estado de oxidación +3 antes que el estado +5 debido al efecto del par inerte.

Autoevaluación 14.4 A partir de las tendencias de la tabla periódica, decida cuál es probablemente el agente oxidante más fuerte, fósforo o azufre.

(b) Óxidos y oxoaniones del nitrógeno(IV) y el nitrógeno(III)

Punto clave: Los estados de oxidación intermedios del nitrógeno son usualmente susceptibles a la desproporción.

El óxido de nitrógeno(IV), conocido comúnmente como dióxido de nitrógeno, se presenta como una mezcla en equilibrio del radical color café NO_2 y su dímero incoloro, N_2O_4 (tetróxido de dinitrógeno):

$$N_2O_4(ac) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) \qquad K = 0.115 \text{ a } 25^\circ\text{ C}$$

Esta facilidad para disociarse es consecuencia de que el enlace N—N en el N_2O_4 (**14**) es largo y débil, y a su vez esto se debe a que el orbital molecular ocupado por el electrón desapareado se distribuye casi uniformemente sobre los tres átomos del NO_2 más que encontrarse concentrado en el átomo de N.

El óxido de nitrógeno(IV) es un agente oxidante venenoso presente en bajas concentraciones en la atmósfera, sobre todo en el *smog* fotoquímico. En solución acuosa básica se desproporciona a N(III) y N(V), formando iones NO_2^- y NO_3^-:

$$2\ NO_2(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow NO_2^-(ac) + NO_3^-(ac) + H_2O(l)$$

En solución ácida (como en el proceso Ostwald) el producto de la reacción es N(II) en vez de N(III), debido a que el ácido nitroso mismo se desproporciona fácilmente:

$$3\ HNO_2(ac) \rightarrow NO_3^-(ac) + 2\ NO(g) + H_3O^+(ac) \qquad E^\ominus = +0.05\text{ V}, K = 50$$

El ácido nitroso, HNO_2, es un agente oxidante vigoroso:

$$HNO_2(ac) + H^+(ac) + e^- \rightarrow NO(g) + H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.00\text{ V},$$

y sus reacciones como agente oxidante suelen ser más rápidas que su desproporción.

La velocidad con la que el ácido nitroso se oxida aumenta en presencia de ácidos, como resultado de su conversión en ion nitrosonio, NO^+:

$$HNO_2(ac) + H^+(ac) \rightarrow NO^+(ac) + H_2O(l)$$

El ion nitrosonio es un ácido de Lewis fuerte y forma rápidamente complejos con aniones y otras bases de Lewis. Las especies resultantes pueden no ser susceptibles en sí mismas a la oxidación (como en el caso de los iones SO_4^{2-} y F^-, que forman $[O_3SONO]^-$ (**15**) y ONF (**16**), respectivamente), si bien la asociación suele ser el paso inicial en una reacción global redox. Así, existe una buena evidencia experimental de que la reacción del HNO_2 con iones I^- conduce a la formación rápida de INO:

$$I^-(ac) + NO^+(ac) \rightarrow INO(ac)$$

seguida del paso determinante de la reacción, que es de segundo orden, entre dos moléculas de INO:

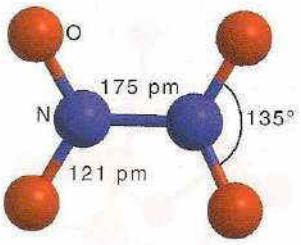
$$2\ INO(ac) \rightarrow I_2(ac) + 2\ NO(g)$$

Las sales de nitrosonio que contienen aniones con bajo poder de coordinación, como el $[NO][BF_4]$, son reactivos útiles en el laboratorio como agentes oxidantes de fácil manejo y como fuente de NO^+.

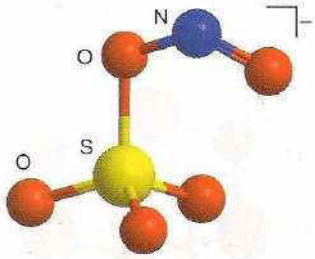
El trióxido de dinitrógeno, N_2O_3, que es el anhídrido del ácido nitroso, es un sólido azul que funde por arriba de los −100° C en un líquido azul que se disocia para generar NO y NO_2:

$$N_2O_3(l) \rightarrow NO(g) + NO_2(g)$$

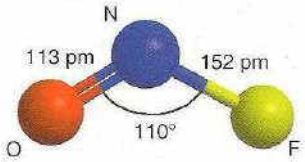
El color café del NO_2 hace que el líquido se vuelva progresivamente más verde al proceder la disociación.



14 N_2O_4, D_{2h}



15 $[O_3SONO]^-$



16 ONF

(c) Óxidos de nitrógeno (II)

Puntos clave: El óxido nítrico es un fuerte ligante aceptor π, y un contaminador problemático en atmósferas urbanas; en contraste, la molécula actúa como neurotransmisor.

El óxido de nitrógeno(II), conocido más comúnmente como óxido nítrico, NO, es una molécula con un número impar de electrones; sin embargo, a diferencia del NO_2, no forma un dímero estable en su fase gaseosa. Esta diferencia refleja la mayor deslocalización del electrón impar en el orbital π^* del NO de la que está presente en el correspondiente HOMO del NO_2 (sección 2.8). El óxido nítrico reacciona con el O_2 para generar NO_2; en fase gaseosa, la ley de rapidez de reacción es de segundo orden para el NO, debido a que se genera un dímero transitorio, el $(NO)_2$, que posteriormente colisiona con una molécula de O_2. Debido a que la reacción es de

segundo orden, el NO atmosférico (que se produce en bajas concentraciones en las plantas de energía eléctrica por combustión carbonífera y en los motores de combustión interna) se convierte lentamente en NO_2.

Hasta finales de los años ochenta del siglo pasado, no se conocía ningún beneficio biológico del NO; sin embargo, desde entonces se ha encontrado que el NO se genera *in vivo* y que lleva a cabo funciones como la reducción de la presión arterial, la neurotransmisión y la destrucción de microbios. Miles de artículos científicos han sido publicados acerca de las funciones fisiológicas del NO, pero el conocimiento fundamental de su bioquímica es todavía magro.

Como el NO es endoérgico, debería ser posible encontrar un catalizador que convierta al NO contaminante en los gases atmosféricos naturales N_2 y O_2 desde su origen en los tubos de escape. El Cu^+ en una zeolita cataliza la descomposición del NO y se tiene un entendimiento razonable del mecanismo; sin embargo, este sistema no se ha optimizado suficientemente como para utilizarlo como convertidor catalítico práctico en tubos de escape de automóvil.

(d) Compuestos nitrógeno-oxígeno con estados de oxidación bajos

Puntos clave: El óxido de dinitrógeno no es reactivo por razones cinéticas; el ion azida isoelectrónico, N_3^-, forma muchos complejos metálicos.

El número de oxidación promedio del nitrógeno en el óxido de dinitrógeno, N_2O (específicamente, NNO), denominado por lo general óxido nitroso, es +1. El N_2O es un gas incoloro no reactivo que se produce por comproporción del nitrato de amonio fundido. Debe tenerse cuidado para evitar una explosión en esta reacción, en la cual el catión es oxidado por medio del anión:

$$NH_4NO_3(l) \xrightarrow{250^\circ C} N_2O(s) + 2\,H_2O(g)$$

Datos estándar de potencial sugieren que el N_2O debería ser un agente oxidante fuerte en soluciones ácidas y básicas:

$$N_2O(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow N_2(g) + H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.77\ V, \text{ a pH} = 0$$

$$N_2O(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow N_2(g) + 2\,OH^-(ac) \qquad E = +0.94\ V, \text{ a pH} = 14$$

Sin embargo, los aspectos cinéticos son de gran importancia y el gas no reacciona frente a muchos reactivos a temperatura ambiente. Un indicio de esta característica inercial es que el N_2O ha sido utilizado como gas propulsor de las cremas batidas instantáneas. De manera similar, el N_2O se empleó durante muchos años como anestésico suave; no obstante, esta práctica ha desaparecido debido a los efectos secundarios fisiológicos indeseables, en particular una histeria leve, señalada por su nombre común de *gas de la risa*. Todavía se usa en una mezcla al 50:50 con el oxígeno conocida comúnmente como un analgésico en maternidad y para aplicar procedimientos clínicos como la sutura de heridas.

Ejemplo 14.5 Comparando las propiedades redox de los oxoaniones y los compuestos oxo del nitrógeno.

Compare (a) el NO_3^- y el NO_2^- como agentes oxidantes; (b) el NO_2, el NO y el N_2O con respecto a su facilidad de oxidación en el aire, y (c) el N_2H_4 y el H_2NOH como agentes reductores.

Respuesta (a) Los iones NO_3^- y NO_2^- son ambos agentes oxidantes fuertes. Las reacciones del primero suelen ser lentas, pero se vuelven más rápidas en solución ácida. Las reacciones de los iones NO_2^- son generalmente más rápidas y se vuelven incluso más rápidas en solución ácida, donde el NO^+ es un intermediario común identificable. (b) El NO_2 es estable respecto a la oxidación en el aire, en tanto que el N_2O y el NO son termodinámicamente susceptibles a la oxidación. Sin embargo, la reacción del N_2O con el oxígeno es lenta y, a bajas concentraciones de NO, la reacción entre este gas y el O_2 es lenta debido a que la ley de rapidez de reacción es de segundo orden con respecto al NO. (c) La hidrazina y la hidroxilamina son ambos buenos agentes reductores. En solución básica, la hidrazina se vuelve un agente reductor más fuerte.

Autoevaluación 14.5 Resuma las reacciones que se utilizan para la síntesis de la hidrazina y la hidroxilamina. ¿Se describen mejor estas reacciones como procesos de transferencia electrónica o como desplazamientos nucleofílicos?

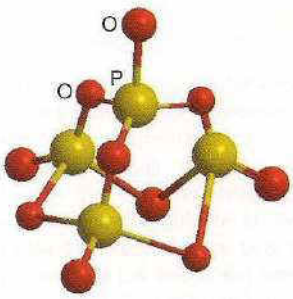
14.10 Compuestos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto con el oxígeno

El fósforo, el arsénico, el antimonio y el bismuto forman óxidos y oxoaniones en un intervalo de estados de oxidación desde +5 hasta +1. El estado de oxidación más común es +5, pero el estado +3 se vuelve más importante para el bismuto.

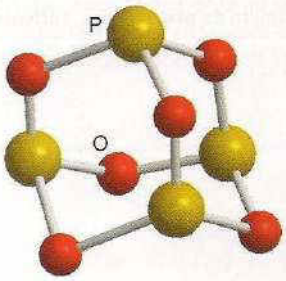
(a) Óxidos

Puntos clave: Los óxidos de fósforo incluyen al P_4O_6 y al P_4O_{10}, los cuales son compuestos jaula con simetría T_d; al moverse del arsénico hacia el bismuto, el estado de oxidación +5 se reduce más fácilmente a +3.

La combustión completa del fósforo genera óxido de fósforo(V), P_4O_{10}. Cada molécula de P_4O_{10} tiene una estructura de jaula en la que un tetraedro de átomos P se mantiene unido por átomos puente de O, y cada átomo P tiene un átomo terminal O (**17**). La combustión realizada con una cantidad limitada de oxígeno forma el óxido de fósforo(III), P_4O_6; esta molécula tiene la misma estructura de puentes de O que el P_4O_{10}, pero carece de los átomos O terminales (**18**). También es posible aislar los óxidos de composición intermedia con uno, dos o tres átomos de O terminales unidos a los átomos de P. Los dos óxidos principales se pueden hidratar para generar los ácidos correspondientes: ácido fosfórico, H_3PO_4, del óxido de P(V), y ácido fosfónico, H_3PO_3, del óxido de P(III). Como se señala en la sección 4.4, el ácido fosfónico tiene un átomo H unido directamente al átomo de P; por tanto, es un ácido diprótico, representado de manera más adecuada como $PHO(OH)_2$.



17 P_4O_{10}, T_d



18 P_4O_6, T_d

En contraste con la gran estabilidad del óxido de fósforo(V), el arsénico, el antimonio y el bismuto forman más fácilmente óxidos con número de oxidación +3, específicamente As_2O_3, Sb_2O_3 y Bi_2O_3. En la fase gaseosa, el óxido de arsénico(III) y el de antimonio(III) tienen la fórmula molecular E_4O_6, con la misma estructura tetraédrica del P_4O_6. El arsénico, el antimonio y el bismuto forman óxidos con estados de oxidación +5, pero el óxido de Bi(V) es inestable y todavía no ha sido caracterizado estructuralmente. Éste es otro ejemplo de las consecuencias del efecto par inerte. Nótese el número de coordinación de 6 para el antimonio y de 4 para los elementos más ligeros fósforo y arsénico, con sus átomos más pequeños.

(b) Oxoaniones

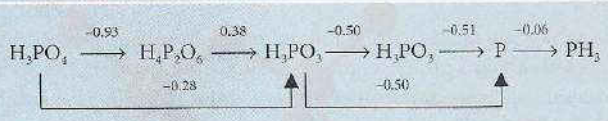
Puntos clave: El hipofosfito de las especies P(I), $H_2PO_2^-$, el fosfito de las especies P(III), HPO_3^{2-}, y el fosfato de las especies P(V), PO_4^{3-}, son oxoaniones importantes. La existencia de enlaces P—H y el carácter altamente reductor de los dos estados de oxidación más bajos es notable. El fósforo(V) también forma una serie extensa de polifosfatos con puentes de O. En contraste con el N(V), las especies de P(V) no son oxidantes fuertes, mientras que el As(V) se reduce más fácilmente que el P(V).

Se puede observar en el diagrama de Latimer de la tabla 14.4 que el fósforo elemental y la mayoría de sus compuestos, excepto los del P(V), son agentes reductores fuertes. El fósforo blanco en disolución básica se desproporciona en fosfina, PH_3 (número de oxidación −3), y en iones hipofosfito (número de oxidación +1):

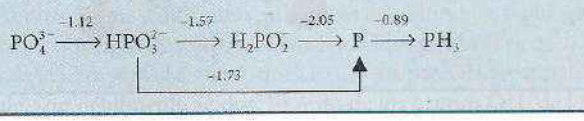
$$P_4(s) + 3\,OH^-(ac) + 3\,H_2O(l) \rightarrow PH_3(g) + 3\,H_2PO_2^-(ac)$$

Tabla 14.4 Diagramas de Latimer para el fósforo

Solución ácida



Solución básica

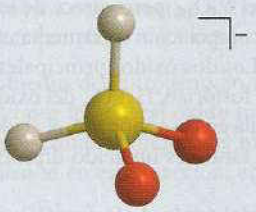
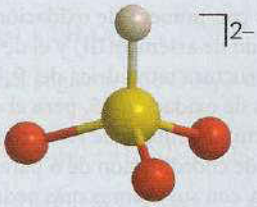
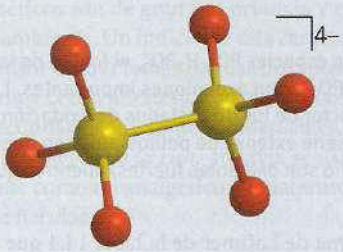
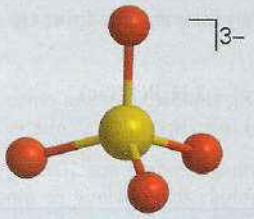
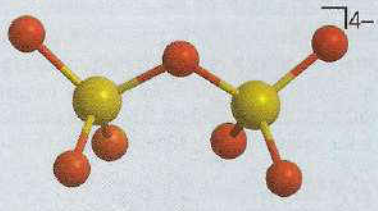


La tabla 14.5 muestra algunos oxoaniones de fósforo comunes (cuadro 14.4). En sus estructuras, es de destacar el entorno aproximadamente tetraédrico del átomo de P, al igual que la existencia de enlaces P—H en los aniones hipofosfito y fosfito. La síntesis de varios oxoácidos y oxoaniones de P(III), incluido el HPO_3^{2-} y los alcoxofosfanos, se lleva a cabo de manera conveniente por medio de la solvólisis del cloruro de fósforo(III) en condiciones suaves, como en solución de tetracloruro de carbono fría:

$$PCl_3(l) + 3\,H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(l) + 3\,HCl(ac)$$

$$PCl_3(l) + 3\,ROH(sol) + 3\,N(CH_3)_3(sol) \rightarrow P(OR)_3(sol) + 3\,[HN(CH_3)_3]Cl(sol)$$

Tabla 14.5 Algunos oxoaniones de fósforo

Número de oxidación	Fórmula	Nombre	Estructura	Comentarios
+1	$H_2PO_2^-$	Hipofosfito (dihidrodioxofosfato)		Agente reductor práctico
+3	HPO_3^{2-}	Fosfito		Agente reductor práctico
+4	$P_2O_6^{4-}$	Hipofosfato		Básico
+5	PO_4^{3-}	Fosfato		Fuertemente básico
+5	$P_2O_7^{4-}$	Difosfato		Básico; se conocen los análogos de la cadena más larga

Cuadro 14.4 Los fosfatos y la industria alimentaria

El fósforo en forma de fosfatos es esencial para la vida, y desde la antigüedad se han utilizado fertilizantes que contienen fosfatos, como huesos, pescado y guano. La industria de los fosfatos comenzó a mediados del siglo XIX, al usarse ácido sulfúrico para descomponer huesos y minerales de fosfato y así facilitar la disponibilidad del fosfato. El desarrollo de rutas más económicas llevó a la diversificación de las aplicaciones industriales del ácido fosfórico y las sales de fosfato.

Más del 90% de la producción mundial de ácido fosfórico se utiliza para hacer fertilizantes, pero existen otras aplicaciones; una de las más importantes es en la industria alimentaria. Una solución diluida de ácido fosfórico no es tóxica y tiene un sabor ácido. Se utiliza extensamente para dar un sabor ácido a las bebidas, como agente estabilizador en mermeladas y jaleas y como agente purificador en la refinación del azúcar.

Los fosfatos e hidrogenofosfatos tienen muchas aplicaciones en las industrias alimentarias. El dihidrogenfosfato de sodio, NaH_2PO_4, se añade al alimento de los animales como suplemento dietético. La sal disódica, Na_2HPO_4, se utiliza como emulsionante para procesar el queso; ésta interactúa con la proteína caseína y previene la separación de la grasa y el agua. Las sales de potasio son más solubles y más caras que las sales de sodio. La sal dipotásica, K_2HPO_4, se usa como anticoagulante en los sustitutos de crema para el café; esta sal interactúa con la proteína e impide la coagulación originada por los ácidos del café. Por su parte, el dihidrogenfosfato de calcio, CaH_2PO_4, se utiliza como esponjante para el pan, mezclas para pasteles y harinas de auntoesponjado. Junto con el $NaHCO_3$, produce CO_2 durante el proceso de horneado, pero también reacciona con la proteína en la harina para controlar la elasticidad y viscosidad de la masa. La sal $CaHPO_4$, se usa a menudo como pulidor dental en la pasta de dientes. El fosfato cálcico, $Ca_3(PO_4)_2$, se añade al azúcar y a la sal para mejorar su flujo.

Las reducciones con $H_2PO_2^-$ y HPO_3^{2-} suelen ser rápidas. Una de las aplicaciones comerciales de esta labilidad es el uso de $H_2PO_2^-$ para reducir iones $Ni^{2+}(ac)$ y así recubrir superficies con níquel metálico en el proceso conocido como *niquelado sin electrodos*.

$$Ni^{2+}(ac) + 2H_2PO_2^-(ac) + 2H_2O(l) \rightarrow Ni(s) + 2H_2PO_3^-(ac) + H_2(g) + 2H^+(ac)$$

El diagrama de Frost para los elementos mostrados en la figura 14.6 revela tendencias similares en solución acuosa y el carácter oxidante sigue el orden $PO_4^{3-} \approx AsO_4^{3-} < Sb(OH)_6^- \approx Bi(V)$. Se piensa que la tendencia termodinámica y la facilidad cinética para reducir al AsO_4^{3-} es la clave para su toxicidad hacia los animales. Así, el As(V) en AsO_4^{3-} mimetiza fácilmente al PO_4^{3-}, por lo que puede incorporarse a las células. Allí, a diferencia del fósforo, se reduce a una especie de As(III), que se piensa que es el agente tóxico real. Esta toxicidad puede surgir de la afinidad del As(III) con los aminoácidos que contienen azufre. Ciertas bacterias producen la enzima arsenito oxidasa, la cual se utiliza para reducir la toxicidad del As(III) convirtiéndolo en As(V).

(c) Fosfatos condensados

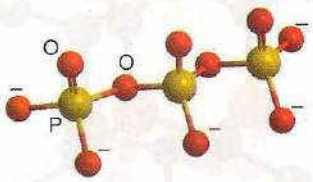
Punto clave: La deshidratación del ácido fosfórico conduce a la formación de estructuras anulares o de cadena que pueden basarse en muchas unidades PO_4.

Cuando el ácido fosfórico, H_3PO_4, se calienta por encima de los 200° C, se genera una condensación consistente en la formación de puentes P—O—P entre dos unidades vecinas de PO_4^{3-}. La magnitud de esta condensación depende de la temperatura y de la duración del calentamiento.

$$2\,H_3PO_4(l) \rightarrow H_4P_2O_7(l) + H_2O(g)$$

$$H_3PO_4(l) + H_4P_2O_7(l) \rightarrow H_5P_3O_{10}(l) + H_2O(g)$$

El fosfato condensado más simple es entonces el $H_4P_2O_7$. El fosfato condensado más importante en términos comerciales es la sal de sodio del triácido, $Na_5P_3O_{10}$ (**19**). Éste se utiliza mucho en detergentes para lavandería y de trastes, en otros productos de limpieza y para el tratamiento del agua (cuadro 14.5). Los polifosfatos también se usan en diversas cerámicas y como aditivos para los alimentos. Los trifosfatos como el de adenosina (ATP) son de vital importancia en organismos vivientes (sección 26.8).



19 $P_3O_{10}^{5-}$

Existe un conjunto de fosfatos condensados con longitudes de cadena que varían desde las basadas en dos unidades de PO_4 hasta polifosfatos con longitudes de cadena de varios miles de unidades. Se han podido aislar di-, tri-, tetra- y pentapolifosfatos, pero los miembros más elevados de la serie siempre contienen mezclas; sin embargo, la longitud promedio de la cadena puede determinarse por métodos comunes utilizados en análisis de polímeros, o por titulación. Las constantes de acidez para los dos tipos de grupos OH de los ácidos polifosfóricos difieren, al igual que las tres constantes de acidez para el ácido fosfórico. Los grupos OH terminales, de los que existen dos por molécula, son débilmente ácidos. El resto de los grupos OH, de los cuales

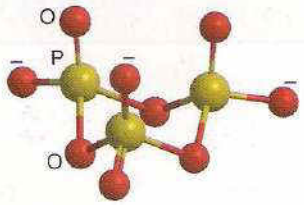
Cuadro 14.5 Polifosfatos

El polifosfato utilizado más ampliamente es el tripolifosfato de sodio, $Na_5P_3O_{10}$. Su uso más importante es como "constructor" de detergentes sintéticos, utilizados en productos de lavandería domésticos, champús para automóvil y limpiadores industriales. Su papel en estas aplicaciones consiste en formar complejos estables con los iones de calcio y de magnesio en aguas duras, eliminando efectivamente su disponibilidad para la precipitación, en un proceso denominado "secuestro". Actúa también como separador, y previene la floculación y la depositación de la suciedad.

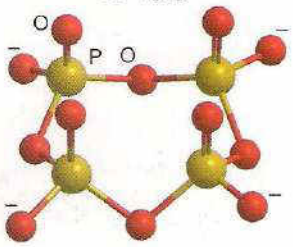
El tripolifosfato de sodio de grado alimenticio se utiliza en el curado de jamones y tocino, interactuando con las proteínas y conduciendo a una buena retención de la humedad durante el curado. También se utiliza para mejorar la calidad de los productos procesados de aves y pescados. El producto en grado técnico se usa como ablandador de agua, mediante el mismo proceso de secuestro del párrafo anterior, y en la pulpa del papel y en la industria textil, para ayudar a descomponer la celulosa.

El tripolifosfato de potasio es más soluble y más costoso que su análogo de sodio y se utiliza en detergentes líquidos. Para algunas aplicaciones, se podrá alcanzar un equilibrio efectivo entre solubilidad y costo si se usa tripolifosfato de sodio y potasio, $NaK_2P_3O_{10}$.

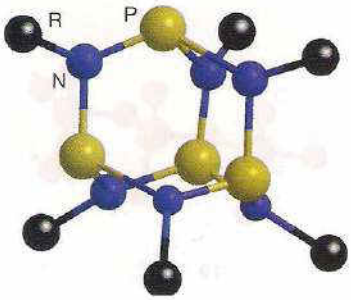
Se ha visto que el crecimiento excesivo de algas y la eutrofización de algunas aguas naturales se relaciona con el empleo de polifosfatos en detergentes. Esto ha causado restricciones en su uso en muchos países y su eliminación en productos caseros de lavandería; sin embargo, el fosfato se utiliza mucho como fertilizante esencial y entra en los ríos y los lagos, procedente de las tierras agrícolas más que de los detergentes.



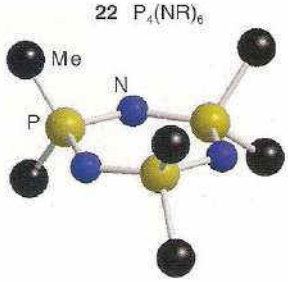
20 $P_3O_9^{3-}$



21 $P_4O_{12}^{4-}$



22 $P_4(NR)_6$



23 (Me_2PN_3)

hay uno por cada átomo de P, son fuertemente ácidos, debido a que se sitúan en posición opuesta a los grupos =O fuertemente electroatractores. La relación de protones con gran acidez a protones de baja acidez da una idea de la longitud promedio de la cadena. Los polifosfatos de cadena larga son líquidos viscosos o vidrios.

Ejemplo 14.6 Determinación de la longitud de la cadena de un ácido polifosfórico

Una muestra de un ácido polifosfórico se disuelve en agua y se titula con NaOH(ac) diluido. Se observaron dos puntos de equivalencia estequiométrica en 16.8 y 28.0 cm^3. Determine la longitud de la cadena de polifosfato.

Respuesta Los grupos OH con mayor acidez son titulados por los primeros 16.8 cm^3. Los dos grupos terminales OH son titulados por los restantes 28.0 − 16.8 cm^3 = 11.2 cm^3. Debido a que las concentraciones de analito y titulante son tales que cada grupo OH requiere 5.6 cm^3 del titulante, se concluye que hay (16.8 cm^3)/(5.6 cm^3) = 3 grupos OH muy ácidos por molécula. Una molécula con dos grupos terminales OH y tres grupos OH adicionales constituyen un tripolifosfato.

Autoevaluación 14.6 Una muestra de polifosfato dio puntos finales en 30.4 y 45.6 cm^3 al titularse contra una base. Calcule la longitud de cadena.

Si se calienta NaH_2PO_4 y se permite escapar al vapor de agua, se formará el anión triciclo $P_3O_9^{3-}$ (**20**). Si esta reacción se desarrolla en un sistema cerrado, el producto será una *sal de Maddrell*, un material cristalino que contiene largas cadenas de unidades de PO_4. El anión tetraciclo (**21**) se forma cuando el P_4O_{10} es tratado con soluciones acuosas frías de NaOH o $NaHCO_3$.

14.11 Fosfazenos

Puntos clave: El conjunto de compuestos PN es extenso e incluye fosfazenos poliméricos y cíclicos, $(PX_2N)_n$; los fosfazenos forman elastómeros altamente flexibles.

Existen muchos análogos de los compuestos de fósforo–oxígeno en los que el átomo de O es reemplazado por el grupo isolobal NR o el NH, como con $P_4(NR)_6$ (**22**), que es el análogo del P_4O_6. Existen otros compuestos en los que los grupos OH u OR se reemplazan por los grupos isolobales NH_2 o NR_2. Un ejemplo es el $P(NMe_2)_3$, que es el análogo del $P(OMe)_3$. Otra pista de la perspectiva de la química PN y un punto útil de recordar es que el PN es isoelectrónico con el SiO. Por ejemplo, diversos fosfazenos, que son las cadenas y anillos que contienen unidades R_2PN (**23**), resultan análogos a los silxanosanos (capítulo 13) y a sus unidades R_2SiO (**24**).

Los dicloruros de fosfazeno cíclicos son buenos materiales de partida para la preparación de fosfazenos más elaborados y se sintetizan fácilmente:

$$n\,PCl_5 + n\,NH_4Cl \rightarrow (Cl_2PN)_n + 4n\,HCl \qquad n = 3 \text{ o } 4$$

Cuadro 14.6 Aplicaciones biomédicas de los polifosfazenos

Los polímeros biodegradables son materiales biomédicos atractivos, dado que sobreviven *in vivo* únicamente por un tiempo limitado. Se ha demostrado que los polifosfazenos son muy útiles en este sentido, pues se degradan a subproductos inofensivos y sus propiedades físicas pueden alterarse si se modifican los sustituyentes de los átomos de P. Se utilizan como materiales huésped bioinertes para implantar dispositivos, como materiales estructurales para la construcción de válvulas del corazón y de los vasos sanguíneos, y como soportes biodegradables para regenerar huesos *in vivo*. Los mejores polifosfazenos para esta última aplicación forman fibras en las que la cadena P—N posee grupos alcoxi que forman enlaces con los iones Ca^{2+}. La fibra polimérica se llena con los osteoblastos del paciente (células productoras de hueso). El polímero se degrada al multiplicarse los osteoblastos en el espacio entre las fibras. Se han diseñado polifosfazenos que se hidrolizan a cierta velocidad y mantienen su resistencia mientras el proceso erosivo se lleva a cabo.

Los polifosfazenos se utilizan también como sistemas de liberación de drogas. La molécula bioactiva se atrapa dentro de la estructura del polímero o se incorpora en el esqueleto del P—N y la droga se libera al degradarse el polímero. La rapidez de degradación podrá controlarse si se altera la estructura del esqueleto del polímero, lo cual ejerce control sobre la rapidez de liberación de la droga. Las drogas que pueden liberarse de esta manera incluyen al cisplatino, la dopamina y los esteroides.

Un disolvente clorocarbonado y temperaturas cercanas a 130° C producen el trímero (**25**) y el tetrámero (**26**) cíclicos, y cuando el primero se calienta a alrededor de 290° C cambia a polifosfazeno (cuadro 14.6). Los átomos de Cl del dímero, tetrámero y polímero son desplazados fácilmente por otras bases de Lewis.

$$(Cl_2PN)_n + 2n\ CF_3CF_2O^- \rightarrow [(CF_3CF_2O)_2PN]_n + 2n\ Cl^-$$

Al igual que la goma de silicón, los polifosfazenos permanecen gomosos a bajas temperaturas dado que, al igual que el grupo isoelectrónico SiOSi, las moléculas son helicoidales y los grupos PNP resultan muy flexibles.

Un compuesto de fósforo-nitrógeno que fue particularmente útil en el laboratorio, hasta que se reconocieron sus propiedades carcinogénicas, es el disolvente aprótico hexametilfosforamida, $((CH_3)_2N)_3P{=}O$, que se designa en ocasiones como HMPA. El gran catión bis(trifenilfosfin) iminio, $[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$, que comúnmente se abrevia como PPN^+, es muy útil en la formación de sales de aniones grandes. Las sales de este catión suelen ser solubles en disolventes apróticos polares como el HMPA, la dimetilformamida (DMF), e incluso el diclorometano.

Ejemplo 14.7 Ideación de un método de síntesis de un ciclofosfazeno alcoxisustituido

Sugiera síntesis y dé las ecuaciones balanceadas para preparar $[NP(OCH_3)_2]_4$ a partir de PCl_5, NH_4Cl y $NaOCH_3$.

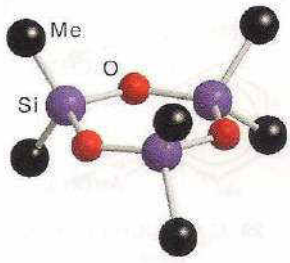
Respuesta El clorofosfazeno cíclico puede sintetizarse en primer lugar:

$$4\ PCl_5 + 4\ NH_4Cl \xrightarrow{130^\circ C} (Cl_2PN)_4 + 16\ HCl$$

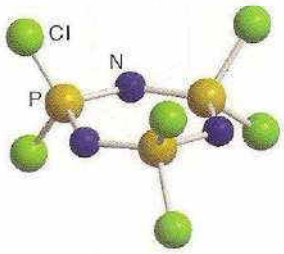
Los átomos Cl se remplazan fácilmente por bases fuertes de Lewis, como los alcóxidos, para obtener en este caso el producto deseado

$$(Cl_2PN)_4 + 8\ NaOCH_3 \rightarrow [(CH_3O)_2PN]_4 + 8\ NaCl$$

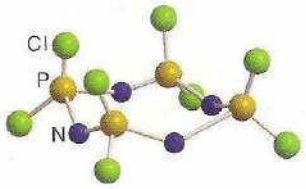
Autoevaluación 14.7 Sugiera un procedimiento y proporcione las ecuaciones químicas balanceadas para la preparación de un fosfazeno de alto grado de polimerización que contenga una cadena PN con dos grupos laterales $N(CH_3)_2$ unidos a cada átomo de P.



24 $(Me_2SiO)_3$



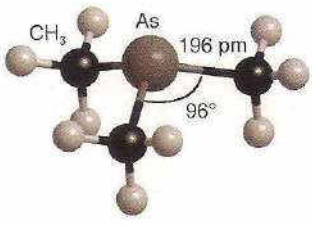
25 $(Cl_2PN)_3$



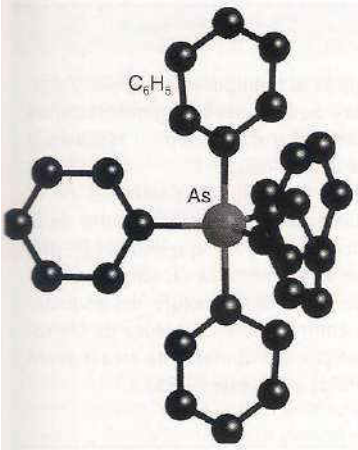
26 $(Cl_2PN)_4$

Compuestos organometálicos

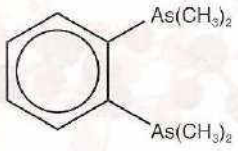
Los estados de oxidación +3 y +5 se encuentran en muchos compuestos organometálicos de arsénico, antimonio y bismuto. Un ejemplo de un compuesto con un elemento en el estado de oxidación +3 es el $As(CH_3)_3$ (**27**) y un ejemplo del estado +5 es el $As(C_6H_5)_5$ (**28**). Los compuestos de organoarseniales se utilizaron mucho para tratar infecciones bacterianas y como herbicidas y fungicidas; sin embargo, debido a su gran toxicidad, no tienen ya aplicaciones comerciales importantes.



27 $AS(CH_3)_3$



28 $As(C_6H_5)_5$



29 $C_6H_5(As(CH_3)_2)_2$, diars

14.12 Estados de oxidación +3

Puntos clave: La estabilidad de los compuestos organometálicos disminuye en el orden As > Sb > Bi, y los compuestos arilo son más estables que los alquilo.

Los compuestos organometálicos del arsénico(III), antimonio(III) y bismuto(III) pueden prepararse en un éter como disolvente si se utiliza un reactivo de Grignard, un compuesto de organolitio o un halogenuro orgánico

$$AsCl_3(et) + 3\ RMgCl(et) \rightarrow AsR_3(et) + 3\ MgCl_2(et)$$

$$2\ As(et) + 3\ RBr(et) \xrightarrow{Cu/\Delta} AsRBr_2(et) + AsR_2Br(et)$$

$$AsR_2Br(et) + R'Li(et) \rightarrow AsR_2R'(et) + LiBr(et)$$

Todos los compuestos se oxidan fácilmente, pero son estables al agua. La fuerza del enlace M—C disminuye para un grupo R dado en el orden As > Sb > Bi; en consecuencia, la estabilidad de los compuestos disminuye en el mismo orden. Adicionalmente, los compuestos arilados, como $(C_6H_5)_3As$, son generalmente más estables que los compuestos alquilados. Se han podido preparar y caracterizar compuestos con sustituyentes halógeno R_nMX_{3-n}.

Todos los compuestos actúan como bases de Lewis y forman complejos con los iones metálicos *d*. La basicidad disminuye en el orden As >Sb >Bi. Se han podido preparar muchos complejos de alquil y arilarsano, aunque se conocen pocos complejos de estibano. Un ligante útil, por ejemplo, es el compuesto bidentado conocido como diars (**29**). Debido a su carácter de donador blando, se han podido preparar muchos complejos de aril- y alquilarsano de las especies blandas Rh(I), Ir(I), Pd(II) y Pt(II); sin embargo, los criterios de dureza son únicamente aproximados, por lo que no debe sorprender ver complejos de fosfina y de arsano para algunos metales en estados de oxidación alto. Por ejemplo, el estado inusual de oxidación +4 del paladio se estabiliza con los ligantes diars (**30**).

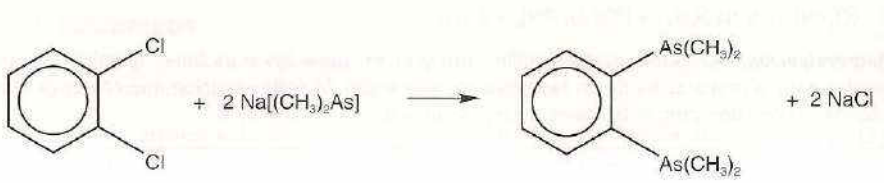
La síntesis del diars ilustra convenientemente algunas reacciones comunes en la síntesis de compuestos organoarsenicales. El material de partida es el $(CH_3)_2AsI$, compuesto que no se puede preparar convenientemente por reacción de metátesis entre el AsI_3 y un reactivo de Grignard o un carbanión similar, debido a que la reacción no es selectiva a la sustitución parcial del átomo de As cuando el grupo orgánico es compacto. En su lugar, el compuesto puede prepararse por reacción directa de un halogenuro de alquilo, CH_3I, sobre el alótropo metálico de arsénico:

$$4\ As(s) + 6\ CH_3I(l) \rightarrow 3\ (CH_3)_2AsI(sol) + AsI_3(sol)$$

En el siguiente paso se aprovecha la acción del sodio sobre el $(CH_3)_2AsI$ para producir $[(CH_3)_2As]^-$:

$$(CH_3)_2AsI(sol) + 2\ Na(sol) \rightarrow Na[(CH_3)_2AsI](sol) + Na(s)$$

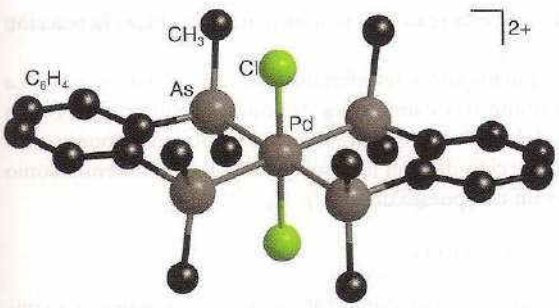
El potente nucleófilo resultante $[(CH_3)_2As]^-$ se utiliza entonces para desplazar al cloro del 1, 2-diclorobenceno:



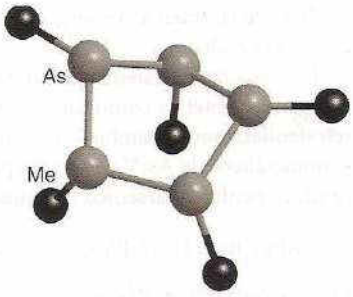
Se pueden preparar compuestos de poliarsina $(RAs)_n$ en éter por reducción de un compuesto organometálico pentavalente, R_5As, o tratando un compuesto organohaloarsenical con litio:

$$n\ RAsX_2(et) + 2n\ Li(et) \rightarrow (RAs)_n(et) + 2n\ LiX(et)$$

El compuesto R_2AsAsR_2 es muy reactivo, debido a que el enlace As—As se rompe fácilmente. Reacciona con el oxígeno, el azufre, las especies que contienen enlaces C=C y forma com-

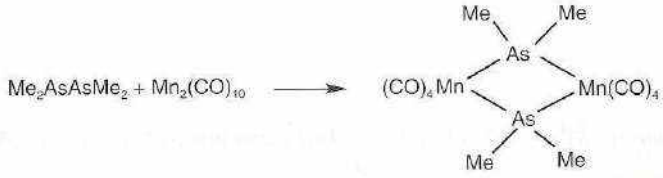


30

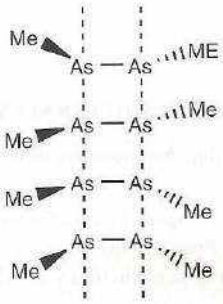


31 As_5Me_5

plejos con las especies metálicas *d*, en las que el enlace As—As puede romperse o permanecer intacto:



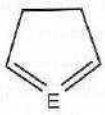
Se han podido caracterizar poliarsinas de hasta seis unidades. La polimetilarsina se presenta como un pentámero cíclico plegado de color amarillo (**31**) y con una estructura en forma de escalera de color negro-morado (**32**). La resistencia del enlace M—M disminuye en el orden As >Sb >Bi, por lo cual, aunque el arsénico forma compuestos organometálicos en forma de cadena, únicamente se ha podido aislar el $R_2Bi—BiR_2$.



32 $(AsMe)_n$

Además de formar enlaces simples M—C, el arsénico, el antimonio y el bismuto también forman enlaces M=C. Un grupo bien estudiado de compuestos es el de los compuestos arilometálicos en los que un átomo metálico forma parte de un anillo heterocíclico de seis miembros semejante al benceno (**33**). El arsabenceno, C_5H_5As, es estable hasta los 200° C, el estibabenceno, C_5H_5Sb, puede aislarse pero se polimeriza fácilmente, y el bismabenceno, C_5H_5Bi es muy inestable. Dichos compuestos exhiben un carácter aromático típico, aunque el arsabenceno es 1 000 veces más reactivo que el benceno. Un grupo relacionado de compuestos es el constituido por el arsol, el estibol y el bismutol, C_4H_5M, en el que el átomo metálico forma parte de un anillo de cinco miembros (**34**).[1]

33 C_5H_5E



34 C_4H_6E

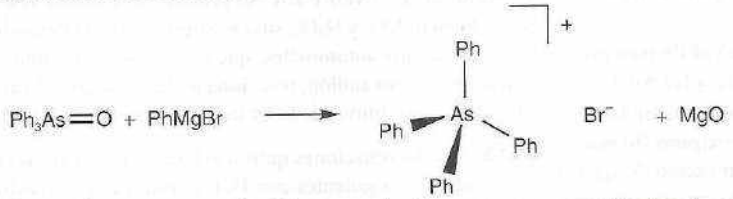
14.13 Estado de oxidación +5

Punto clave: El ion tetrafenilarsonio es también un material de partida para la preparación de otros compuestos organometálicos de As(V).

Los trialquilarsanos actúan como nucleófilos hacia los halogenuros de alquilo y forman sales de tetraalquilarsonio, que contienen As(V):

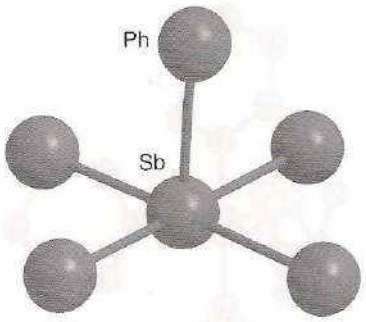
$$As(CH_3)_3(sol) + CH_3Br(sol) \rightarrow [As(CH_3)_4]Br(sol)$$

Este tipo de reacciones no se puede utilizar para la preparación del ion tetrafenilarsonio, $[AsPh_4]^+$, dado que el trifenilarsano es un nucleófilo mucho más débil que el trimetilarsano. En su lugar, una reacción adecuada de síntesis es:



Esta reacción puede parecer poco familiar, pero simplemente es una metátesis en la que el anión Ph^- reemplaza al ion formal O^{2-} unido al átomo de As, y resulta un compuesto en el que el arsénico mantiene su estado de oxidación +5. La formación del compuesto muy exoérgico MgO

[1] *N. del R. T.*: También se conoce el fosfabenceno (C_5H_5P), análogo fosforado de la piridina, y derivados del fosfol (C_4H_5P), análogo del pirrol.



35

contribuye también a la energía de Gibbs de esta reacción, y su formación desplaza la reacción hacia la derecha.

Los cationes tetrafenilarsonio, tetralquilamonio y tetrafenilfosfonio se utilizan en química inorgánica sintética como cationes voluminosos estabilizantes de aniones voluminosos. El ion tetrafenilarsonio es también un material de partida en la preparación de otros compuestos organometálicos de As(V). Por ejemplo, la acción de fenil litio sobre una sal de tetrafenilarsonio produce pentafenilarsénico (**28**), que es un compuesto de As(V):

$$[AsPh_4]Br(sol) + LiPh(sol) \rightarrow AsPh_5(sol) + LiBr(s)$$

El pentafenilarsénico, $AsPh_5$, es dipiramidal trigonal, como cabría esperar de acuerdo a consideraciones de VSEPR. Se ha visto (sección 2.3) que una estructura piramidal cuadrada suele tener una energía cercana a la de la estructura dipiramidal trigonal, y el análogo del antimonio, $SbPh_5$, es, de hecho, piramidal cuadrado (**35**). En condiciones cuidadosamente controladas, una reacción semejante conduce al compuesto inestable $As(CH_3)_5$.

LECTURAS ADICIONALES

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*. Wiley (1994).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*, Oxford University Press (1998). Revisión de química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

R.B. King (ed.), *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Wiley (2005).

H.R. Allcock, *Chemistry and applications of polyphosphazenes*. Wiley (2002).

J. Emsley, *The shocking history of phosphorus: a biography of the devil's element*. Pan (2001).

W.T. Frankenberger, *The environmental chemistry of arsenic*. Marcel Dekker (2001).

G.J. Leigh, *The world's greatest fix: a history of nitrogen and agriculture*. Oxford University Press (2004).

N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann (1997).

EJERCICIOS

14.1 Haga una lista con los elementos del grupo 15 e indique los que son: (a) gases diatómicos, (b) no metales, (c) metaloides, y (d) metales verdaderos. Indique también los elementos que muestran el efecto del par inerte.

14.2 (a) Escriba ecuaciones químicas completas y balanceadas para cada una de las etapas de obtención del H_3PO_4 a partir de la hidroxiapatita, para dar: (a) ácido fosfórico de alta pureza y (b) ácido fosfórico para fertilizantes. (c) Explique la gran diferencia en costo que existe entre estos dos métodos.

14.3 El amoniaco se puede preparar por: (a) la hidrólisis del Li_3N o (b) por reducción de N_2 con H_2 a presión y temperatura altas. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas correspondientes a ambos métodos, a partir del N_2, Li y H_2, según proceda. (c) Explique el bajo costo del segundo método.

14.4 Compare y contraste las fórmulas y estabilidades de los estados de oxidación de los cloruros comunes de nitrógeno con los de fósforo.

14.5 Utilice las estructuras de Lewis y el modelo de VSEPR para predecir las estructuras probables de: (a) PCl_4^+, (b) PCl_4^-, y (c) $AsCl_5$.

14.6 Dé ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: (a) oxidación de P_4 con exceso de oxígeno; (b) reacción del producto obtenido en el inciso anterior con exceso de agua; y (c) reacción del producto obtenido en el segundo inciso con una solución de $CaCl_2$ y nombre el producto.

14.7 A partir del $NH_3(g)$ y los reactivos que sean necesarios, dé las ecuaciones químicas y condiciones de síntesis para peparar: (a) HNO_3, (b) NO_2^-, (c) NH_2OH, y (d) N_3^-.

14.8 Escriba la ecuación química balanceada correspondiente a la entalpía estándar de formación del $P_4O_{10}(s)$. Especifique la estructura, el estado físico (s, l o g) y los alótropos de los reactivos. ¿Se diferencia alguno de estos reactivos de la práctica ordinaria de tomar como referencia la forma más estable de un elemento?

14.9 Sin utilizar el texto, dibuje la forma general de los diagramas de Frost para el fósforo (estados de oxidación de 0 a +5) y del bismuto (de 0 a +5) en solución ácida y explique las estabilidades relativas de los estados de oxidación +3 y +5 de ambos elementos.

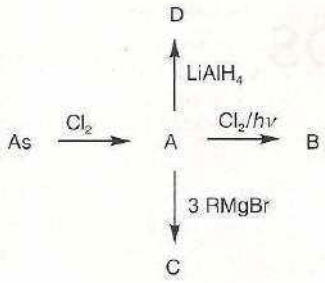
14.10 ¿Suelen ser las reacciones del NO_2^- como agente oxidante más rápidas o más lentas cuando disminuye el pH? Dé una explicación mecanística de la dependencia del pH respecto a las oxidaciones del NO_2^-.

14.11 Cuando se mezclan a presión atmosférica volúmenes iguales de óxido nítrico (NO) y aire, se produce una rápida reacción en la que se forman NO_2 y N_2O_4; sin embargo, el óxido nítrico de los tubos de escape de los automóviles, que está presente en una concentración de partes por millón, reacciona lentamente con el aire. Explique este hecho en términos de la ley de rapidez y el mecanismo probable.

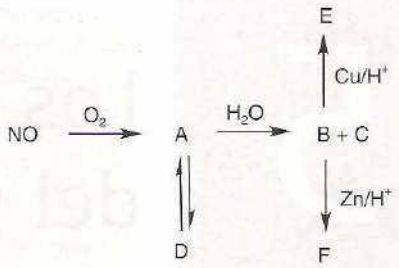
14.12 Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones de los reactivos siguientes con PCl_5 e indique las estructuras de los productos: (a) agua (1:1), (b) agua en exceso, (c) $AlCl_3$, y *d*) NH_4Cl.

14.13 Utilice los potenciales estándar (*Apéndice 3*) para calcular el potenical estándar de la reacción entre H_3PO_2 y Cu^{2+}. ¿Son el HPO_3^{2-} y el $H_2PO_2^{2-}$ útiles como agentes oxidantes o reductores?

14.14 Identifique los compuestos A, B, C y D.



14.15 Identifique los compuestos de nitrógeno A, B, C, D y E.



14.16 Represente los dos isómeros geométricos posibles del ion octaédrico $[AsF_4Cl_2]^-$ y explique cómo podrían ser distinguidos por RMN de ^{19}F.

14.17 Utilice los diagramas de Latimer del *Apéndice* 3 para determinar las especies de N y P que se desproporcionan en condiciones ácidas.

PROBLEMAS

14.1 Explique cómo se usaría la RMN de ^{31}P para distinguir entre el PF_3 y el POF_3.

14.2 La molécula tetraédrica P_4 se puede describir en función de enlaces localizados *2c,2e*. Determine el número de electrones de valencia del esqueleto y, a partir de éste, decida si el P_4 es *closo*, *nido* o *aracno*. Si no es *closo*, determine el poliedro *closo* pariente del que se podría derivar formalmente la estructura del P_4 por eliminación de uno o más vértices.

14.3 Describa los métodos de tratamiento de aguas negras que resultan en una disminución de los niveles de fosfato en las aguas residuales. Delinee un método de laboratorio que pudiera utilizarse para monitorear los niveles de fosfato en el agua.

14.4 Debido a su lentitud en los electrodos, los potenciales de la mayoría de las reaccciones redox de los compuestos del nitrógeno no se pueden medir en una pila electroquímica. En su lugar, los valores deben determinarse a partir de otros datos termodinámicos. Ilustre un cálculo de este tipo mediante el uso de $\Delta_f G^\ominus$ (NH_3, ac) = −26.5 kJ mol^{-1} para determinar el potencial estándar del par N_2/NH_3 en solución acuosa básica.

14.5 Se ha caracterizado un compuesto de nitrógeno pentacoordinado (A. Frohmann, J. Riede y H. Schmidbaur, *Nature*, 1990, **345**, 140). Describa: (a) la síntesis del compuesto, (b) su estructura, y (c) el enlace.

14.6 Dos artículos (A. Lykknes y L. Kvittingen, "Arsenic: not so evil after all?", *J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 497 y J. Wang y C.M. Chien, "Arsenic in drinking water—a global environmental problem", *J. Chem. Educ.*, 2004, **81**, 207) presentan perspectivas opuestas sobre la naturaleza tóxica del arsénico. Utilice estas referencias para realizar un juicio crítico acerca de los efectos benéficos y perjudiciales del arsénico.

14.7 Un artículo publicado por N. Tokitoh y colaboradores (*Science*, 1997, **277**, 78) explica la síntesis y caracterización de un bismuteno estable, que contiene dobles enlaces Bi—Bi. Proporcione las ecuaciones para la síntesis del compuesto. Nombre y represente la estructura del grupo protector estérico que se utilizó. ¿Por qué fue sencillo aislar al producto? ¿Qué métodos se utilizaron para determinar la estructura del compuesto?

15 Los elementos del grupo 16

Los elementos

15.1 Presencia en la naturaleza, recuperación y usos de los elementos

Compuestos simples

15.2 Hidruros

15.3 Halogenuros

15.4 Óxidos

15.5 Oxoácidos de azufre

15.6 Óxidos metálicos

15.7 Sulfuros, selenuros, telururos y polonuros metálicos

Compuestos cíclicos y clusters

15.8 Polianiones

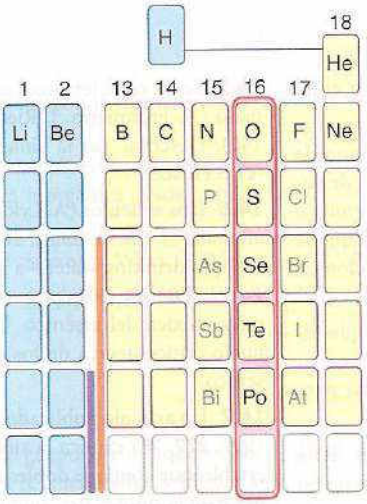
15.9 Policationes

15.10 Compuestos de azufre-nitrógeno

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS



El grupo 16 contiene lo que, sin duda, es uno de los elementos más importantes para la vida. El oxígeno elemental es básico para la respiración de la mayoría de las especies de organismos y para la existencia de agua. En contraste riguroso, otros miembros del grupo forman algunos compuestos que son altamente tóxicos. Las tendencias simples que observamos hacia la izquierda de la tabla periódica se vuelven más difíciles de elucidar, ya que los elementos de este grupo, en particular el azufre, forman compuestos en una extensa variedad de estados de oxidación.

Los elementos del grupo 16: oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio, a menudo reciben el nombre de **calcógenos**, el cual se deriva de la palabra griega utilizada para referirse al bronce, y se refiere a la asociación del azufre y sus congéneres con el cobre. Como en el resto del bloque *p*, el elemento a la cabeza del grupo, el oxígeno, difiere de manera significativa de los otros miembros del grupo. Los números de coordinación de sus compuestos por lo general son más bajos y el oxígeno es el único miembro del grupo que existe como moléculas diatómicas en condiciones normales.

Los elementos

Puntos clave: El oxígeno es el elemento más electronegativo del grupo 16 y el único gas, y todos los elementos se presentan en varias formas alotrópicas.

Todos los miembros del grupo 16 distintos del oxígeno son sólidos en condiciones normales (tabla 15.1) y, como hemos visto previamente, el carácter metálico por lo general aumenta hacia abajo en el grupo. De esta manera, el oxígeno, el azufre y el selenio son no metales, el telurio es un metaloide y el polonio un metal. La alotropía es una característica importante del grupo 16 y el azufre se presenta en más alótropos naturales que cualquier otro elemento.

La configuración electrónica de ns^2np^4 del grupo sugiere un número de oxidación máximo de +6 en el grupo. El oxígeno nunca alcanza el estado de oxidación máximo, aunque los otros elementos lo hacen en ciertas circunstancias. La configuración electrónica también sugiere que la estabilidad puede lograrse con un número de oxidación de −2, que es abrumadoramente común en el caso del oxígeno. La característica más notoria del azufre es que forma compuestos estables con números de oxidación entre −2 y +6.

Tabla 15.1 Selección de propiedades de los elementos

	O	S	Se	Te	Po
Radio covalente/pm	74	104	117	137	140
Radio iónico/pm	140	184	198	221	
Primera energía de ionización/(kJ mol^{-1})	1310	1000	941	870	812
Punto de fusión/° C	−218	113 (α)	217	450	254
Punto de ebullición/° C	−183	445	685	990	960
Electronegatividad de Pauling	3.5	2.5	2.4	2.1	2.0
Afinidad electrónica*/(kJ mol^{-1})	141	200	195	190	183
	−844	−532			

* El primer valor es para $X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$ y el segundo para $X^-(g) + e^-(g) \rightarrow X^{2-}(g)$.

Además de sus propiedades físicas distintivas, el oxígeno es significativamente diferente químicamente de los otros miembros del grupo. Es el segundo elemento más electronegativo en la tabla periódica y es significativamente más electronegativo que sus congéneres. Esta alta electronegatividad ejerce una enorme influencia en las propiedades químicas del elemento. El pequeño radio atómico del oxígeno y la ausencia de orbitales *d* accesibles también contribuyen a su carácter químico distinto. En consecuencia, el O rara vez tiene números de coordinación mayores a 4 en compuestos moleculares simples, pero sus congéneres más pesados suelen alcanzar números de coordinación de 5 y 6, como en el SF_6.

15.1 Presencia en la naturaleza, recuperación y usos de los elementos

Los principales elementos del grupo son el oxígeno y el azufre, los cuales se encuentran en forma nativa.

(a) Oxígeno

Puntos clave: El oxígeno tiene dos alótropos, dioxígeno y ozono, mientras que el dioxígeno tiene un estado basal triplete que oxida hidrocarburos por medio de una reacción en cadena vía radicales. La reacción con una molécula en el estado excitado puede producir un estado singulete de vida apreciablemente larga capaz de reaccionar como electrófilo; por su parte, el ozono es un agente oxidante inestable y muy agresivo.

El oxígeno elemental representa el 21% de la masa de la atmósfera (cuadro 15.1); es el tercer elemento más abundante en el Sol, el más abundante sobre la superficie de la Luna y en la corteza terrestre (46% en masa en ambos casos) y está presente en todos los silicatos minerales. Comprende 86% en masa de los océanos y 89% del agua. Una persona promedio tiene dos tercios de oxígeno en masa.

El oxígeno gaseoso es incoloro, inodoro y reactivo, además de ser soluble en agua hasta 3.08 cm^3 por 100 cm^3 de agua a 25° C y presión atmosférica. Esta solubilidad se ubica por debajo de 2.0 cm^3 en el agua de mar, pero aún es suficiente para sustentar la vida marina. La solubilidad del oxígeno en disolventes orgánicos es aproximadamente 10 veces mayor que en agua. Esta alta solubilidad obliga a efectuar una desgasificación esmerada de los disolventes requeridos para la síntesis de compuestos sensibles al oxígeno.

El oxígeno está fácilmente disponible en la atmósfera como O_2 y se obtiene a escala masiva mediante la licuefacción y destilación de aire líquido. La principal motivación comercial para la recuperación de O_2 es para la fabricación de acero, en la cual reacciona de manera exotérmica con el coque (carbono) para producir monóxido de carbono. La alta temperatura es necesaria para lograr una rápida reducción de los óxidos de hierro mediante CO y carbono (sección 5.15). El oxígeno puro, más que el aire, es más ventajoso para este proceso porque la energía no se desperdicia en calentar al nitrógeno. Se necesita alrededor de una tonelada de oxígeno para fabricar una tonelada de acero. El oxígeno también es requerido por la industria para la producción del pigmento blanco TiO_2 mediante el *proceso del cloruro*:

$$TiCl_4(l) + O_2(g) \rightarrow TiO(s) + 2\ Cl_2(g)$$

El oxígeno se usa en muchos procesos de oxidación, por ejemplo: en la producción de oxirano (óxido de etileno) a partir de esta olefina, así como a gran escala para el tratamiento de aguas

Cuadro 15.1 El oxígeno atmosférico

En el curso de la evolución de la atmósfera terrestre, la proliferación de la fotosíntesis que emana oxígeno finalmente dio como resultado la presencia de O_2 en en un nivel actual de 21% por volumen. La fotosíntesis también produjo compuestos de carbono orgánico, que se convirtieron en materiales de biomasa celular (recuadro 13.3).

El oxígeno era un constituyente tóxico de la atmósfera al inicio de la Tierra y llevó a la extinción de muchas especies. Algunas especies se refugiaron en hábitats localizados en las profundidades del suelo o de las aguas, donde se conservaron las condiciones anaeróbicas y donde sus descendientes viven hasta hoy en día. Otros organismos se adaptaron de manera diferente y aprendieron a usar este poderoso oxidante ahora tan abundante. Tales organismos fueron los *aerobios*, entre los cuales se contaron nuestros ancestros. El cambio de la atmósfera anaeróbica a una atmósfera con oxígeno tuvo un profundo efecto sobre la composición de las aguas. El azufre, que estaba presente en la forma de sulfuro en aguas anaeróbicas, se oxidó a sulfato, en tanto que las concentraciones iones metálicos sufrieron cambios dramáticos. Dos de los metales más afectados fueron el molibdeno y el hierro.

En los modernos océanos del planeta, el molibdeno es el metal *d* más abundante (a 0.01 ppm); sin embargo, antes de la oxigenación de los océanos y la atmósfera, el molibdeno estaba presente como sólidos insolubles, principalmente MoO_2 y MoS_2. La oxidación de esos sólidos produjo el ion molibdato:

$$2\ MoS_2(s) + 7\ O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ MoO_4^{2-}(ac) + 4\ SO_2(g) + 4\ H^+(ac)$$

El molibdato altamente soluble se volvió asequible para los organismos acuáticos y ahora es transportado a las células por métodos que difieren por completo de aquellos utilizados para adquirir la especie catiónica de metal *d* más difundida en el ambiente marino. Además, la competencia entre el molibdato y el sulfato, ambos iones dinegativos tetraédricos, sigue siendo un reto para los organismos modernos.

Por su parte, el hierro tuvo un destino opuesto al molibdeno. En los antiguos océanos, el elemento estaba presente como hierro(II). El hidróxido y el sulfuro de hierro(II) y el sulfuro son esencialmente solubles, y así el hierro pudo estar accesible para los organismos acuáticos; no obstante, cuando ocurrió la oxigenación de la atmósfera, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} llevó a la precipitación de hidróxidos y óxidos de hierro(III). Las formaciones masivas en bandas que contienen magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3) en Canadá y Australia constituyen un testimonio de la precipitación del hierro de los océanos hace 2 y 3 Ga.

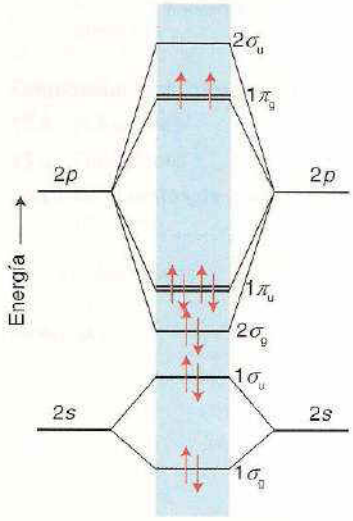


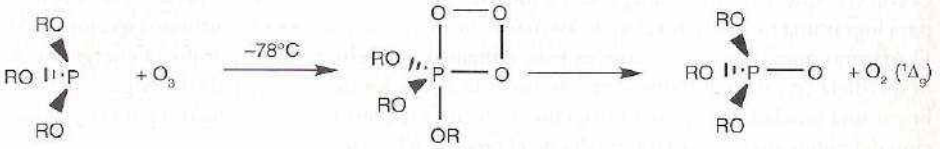
Figura 15.1 Diagrama de orbitales moleculares para el O_2.

negras, la renovación de vías de aguas contaminadas, el blanqueado de la pulpa de papel y como atmósfera artificial en aplicaciones médicas y submarinas.

El oxígeno líquido es de un azul muy pálido y alcanza la ebullición a −183° C; su color surge de las transiciones electrónicas que incluyen pares de moléculas vecinas: un fotón de la región roja-amarilla-verde del espectro del visible puede llevar a dos de esas moléculas de O_2 a un estado excitado. La descripción de orbitales moleculares del O_2 implica la existencia de un doble enlace; sin embargo, como vimos en la sección 2.8, los dos electrones de mayor contenido energético ocupan distintos orbitales π de antienlace con espines paralelos; como resultado de ello, la molécula es paramagnética (figura 15.1). El término para el estado basal es $^3\Sigma_g^-$, y de aquí en adelante la molécula se denotará como $O_2(^3\Sigma_g^-)$ cuando sea apropiado especificar el estado del espín.* El estado singulete $^1\Sigma_g^+$, con electrones de espines opuestos ubicados en los mismos dos orbitales π* como en el estado basal, es más alto en energía por 1.61 eV (155 kJ mol^{-1}), y el otro estado singulete $^1\Delta_g$ (*singulete delta*), con electrones apareados en un orbital, se ubica entre estos dos términos a 0.95 eV (92.7 kJ mol^{-1}) por arriba del estado basal. De los dos estados singulete, este último tiene el mayor tiempo de vida en estado excitado. Este $O_2(^1\Delta_g)$ sobrevive lo suficiente como para participar en las reacciones químicas. Cuando se le necesita para las reacciones, el $O_2(^1\Delta_g)$ puede generarse en solución mediante transferencia de energía de una molécula foto-excitada. Así, el $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ puede excitarse por absorción de luz azul (452 nm) para dar un estado electrónicamente excitado, denotado por $^*[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (sección 20.14), y este estado transfiere energía a $O_2(^3\Sigma_g^-)$:

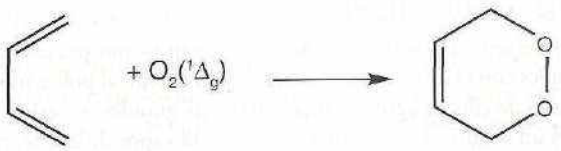
$$^*[Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow [Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2(^1\Delta_g)$$

Otra forma eficiente de generar $O_2(^1\Delta_g)$ es mediante la descomposición térmica de un ozónido:



[1] Los símbolos Σ, Π y Δ se usan para moléculas lineales como el dioxígeno en lugar de los símbolos S, P y D utilizados para los átomos. Las letras griegas representan la magnitud del momento angular orbital total en torno al eje internuclear.

En contraste con el carácter radicálico de muchas reacciones del $O_2(^3\Sigma_g^-)$, el $O_2(^1\Delta_g)$ reacciona como un electrófilo. Este modo de reacción es viable porque el $O_2(^1\Delta_g)$ tiene un orbital π^* vacío; así por ejemplo, el $O_2(^1\Delta_g)$ se adiciona a un dieno mimetizando la reacción de Diels-Alder del butadieno con un alqueno electrofílico:



El oxígeno singulete está considerado como uno de los productos biológicamente peligrosos de la contaminación fotoquímica del aire.

El dioxígeno oxida muchos elementos y reacciona con innumerables compuestos orgánicos e inorgánicos en condiciones adecuadas. Sólo los gases nobles He, Ne y Ar no forman óxidos. Los óxidos de los elementos se analizan en cada capítulo relevante y no se estudiarán de nuevo aquí. Aun cuando la energía de enlace O=O de +494 kJ mol^{-1} es alta, ocurren muchas reacciones de combustión exotérmica. Una de las reacciones más importantes del dioxígeno es la coordinación con la hemoglobina proteínica de transporte de oxígeno (sección 26.2).

El otro alótropo del oxígeno, el *ozono*, alcanza la ebullición a −112° C y es un gas endoérgico explosivo y altamente reactivo ($\Delta_f G^\circ$ = +163 kJ mol^{-1}). Se descompone en dioxígeno:

$$2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)$$

pero esta reacción es lenta en ausencia de un catalizador o de radiación ultravioleta.

El ozono tiene un olor fuerte, propiedad que se refleja en su nombre, derivado del griego *ozein*, oler. La molécula de O_3 es angular, estando aquí de acuerdo con el modelo de RPECV (**1**); tiene un ángulo de enlace de 117° C; es diamagnética. El ozono gaseoso es azul, el ozono líquido azul marino y el ozono sólido violeta muy oscuro (morado obispo). El ozono se produce por medio de descargas eléctricas o de radiación ultravioleta que actúa sobre el O_2. Este segundo método se usa con la finalidad de producir bajas concentraciones de ozono para la preservación de alimentos. La capacidad del O_3 para absorber fuertemente en la región de 220-290 nm del espectro es vital para prevenir que los dañinos rayos ultravioleta del Sol lleguen a la superficie de la Tierra. El ozono reacciona con polímeros insaturados, causando entrecruzamientos indeseables y degradación.

1 O_3, C_{2v}

Las reacciones del ozono suelen involucran oxidación y transferencia de un átomo de O; a su vez, el ozono es muy inestable en solución ácida y es mucho más estable en condiciones básicas:

$$O_3(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l) \qquad E^\circ = +2.08\ V$$

$$O_3(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow O_2(g) + 2\,OH^-(ac) \qquad E^\circ = +1.25\ V$$

El ozono es superado en poder de oxidación sólo por el F_2, O atómico, el radical OH y los iones perxenato (sección 17.5). El ozono forma ozónidos con los elementos de los grupos 1 y 2 (secciones 1.5 y 11.5), los cuales se preparan al pasar ozono gaseoso sobre el hidróxido en polvo, MOH o $M(OH)_2$, a temperaturas por debajo de −10° C. Los ozónidos son sólidos rojos-café que se descomponen al calentarse:

$$MO_3(s) \rightarrow MO_2(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

El ion ozónido, O_3^-, es angular, como O_3, pero con un ángulo de enlace de 119.5°, ligeramente más grande.

(b) Azufre

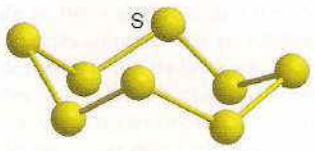
Puntos clave: El azufre se extrae como el elemento de los depósitos subterráneos y su forma más estable es la molécula de S_8 cíclica; además, tiene muchas formas alotrópicas, incluido un polímero metaestable.

El azufre está presente en forma de depósitos del elemento nativo; en meteoritos, volcanes y manantiales de agua caliente; como los minerales galena, PbS y barita, $BaSO_4$; y como sales de Epsom, $MgSO_4$. También se presenta como H_2S en el gas natural y en la forma de compuestos organosazufrados en el petróleo crudo. Asimismo, el azufre puede extraerse por el *proceso de Frasch*, en el cual los depósitos bajo tierra son forzados a salir a la superficie al usar agua supercalentada, vapor y aire comprimido. El azufre extraído se funde y se permite que se enfríe en

grandes recipientes. El proceso es intensivo en energía y su éxito comercial depende del acceso a agua y energías baratas. La extracción a partir del gas natural y el petróleo crudo mediante el *proceso de Claus* ha adquirido gran importancia. En este proceso, el H_2S se oxida primero en aire a 1 000-1 400° C. Este paso produce algo de SO_2 que luego reacciona con el H_2S restante a 200-350° C sobre un catalizador:

$$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3\ S(l) + 2\ H_2O(l)$$

A diferencia del oxígeno, el azufre (y todos los miembros más pesados del grupo) tiende a formar enlaces simples con él mismo que enlaces dobles debido al pobre traslapo π de sus orbitales. Como resultado de ello, se agrega a moléculas más grandes o a estructuras extendidas y, en consecuencia, es un sólido a temperatura ambiente. El vapor de azufre, que se forma a altas temperaturas, consiste parcialmente en moléculas de disulfuro paramagnéticas, S_2, que recuerdan al O_2 ya que tienen un estado basal triplete y un doble enlace formal.



2 S_8

3 S_n

Que el azufre pueda existir en un gran número de formas alotrópicas puede explicarse por la capacidad de los átomos de S para formar cadenas debido a la alta energía del enlace S—S de 265 kJ mol^{-1}, que es excedida sólo por el enlace C—C (330 kJ mol^{-1}) y H—H (435 kJ mol^{-1}). Todas las formas cristalinas de azufre que pueden aislarse a temperatura ambiente consisten en anillos de S_n. La estructura polimórfica ortorrómbica amarilla común, S_8 α, consiste en anillos de ocho miembros dispuestos como una corona (2), y las demás formas de azufre finalmente se revierten a esta estructura. El azufre α ortorrómbico es un aislante eléctrico y térmico. Cuando se calienta a 93° C, el empaquetamiento de los anillos de S_8 se modifica y se forma S_8 β monoclínico. Cuando el azufre fundido que se ha calentado por arriba de 150° C se enfría lentamente, se forma γ-azufre monoclínico. Este alótropo consiste en anillos de S_8 como las formas α y β, pero el empaquetamiento de anillos es más eficiente y da como resultado una densidad mayor.

Es posible sintetizar y cristalizar anillos de azufre de seis a 20 átomos de S (tabla 15.2). Una complejidad adicional es que algunos de esos alótropos existen en varias formas cristalinas; por ejemplo, el S_7 se conoce en cuatro formas cristalinas y el S_{18} en dos formas distintas. El azufre ortorrómbico se funde a 113° C; el líquido amarillo se oscurece por arriba de 160° C y se vuelve más viscoso a medida que los anillos de azufre se rompen y polimerizan. Los polímeros de S_n (3) helicoidales resultantes pueden extraerse de la fusión y "apagarse" para formar materiales metaestables parecidos al hule que se revierten lentamente a S_8 α a temperatura ambiente. En la fase gaseosa se observan S_2 y S_3, este último de color rojo cereza y con una molécula angular parecida al ozono. La especie más estable es la molécula de S_2 violeta que, al igual que el O_2, está doblemente enlazada con una energía de disociación de 421 kJ mol^{-1}.

El azufre es reactivo e interactúa directamente con muchos elementos a temperatura ambiente o más elevada. Arde en F_2 para formar SF_6, reacciona rápidamente con Cl_2 para formar S_2Cl_2 y se disuelve en Br_2 para dar S_2Br_2, que se disocia con facilidad; empero, no reacciona con I_2 líquido que, por lo tanto, puede usarse como disolvente a baja temperatura para el azufre. El azufre atómico, S, es en extremo reactivo y son posibles para él estados de triplete y singulete con reactividades diferentes, como con el O.

La mayor parte del azufre producido se usa para fabricar ácido sulfúrico, H_2SO_4, que es uno de los productos químicos manufacturados más importantes en el mundo. El ácido sulfúrico tiene muchos usos, incluida la síntesis de fertilizantes y como electrolito en baterías de plomo-ácido. El azufre es un componente de la pólvora (una mezcla de nitrato de potasio, KNO_3, carbono y azufre) y también se utiliza en la vulcanización de hule natural.

Tabla 15.2 Propiedades de una selección de alótropos de azufre

Alótropo	Punto de fusión*/°C	Apariencia
S_3	Gas	Rojo cereza
S_6	50d	Rojo naranja
S_7	39d	Amarillo
α-S_8	113	Amarillo
β-S_8	119	Amarillo
γ-S_8	107	Amarillo pálido
S_{10}	0d	Amarillo verdoso
S_{12}	148	Amarillo pálido
S_{18}	128	Amarillo limón
S_{20}	124	Amarillo pálido
S_∞	104	Amarillo

* d, se descompone.

(c) Selenio, telurio y polonio

Puntos clave: El selenio y el telurio cristalizan en cadenas helicoidales, en tanto que el polonio cristaliza en una forma cúbica simple.

Los elementos químicamente blandos selenio y telurio se hallan en los minerales de sulfuros metálicos y su principal fuente es el refinamiento electrolítico del cobre. El selenio también se extrae de los desechos lodosos de las plantas de ácido sulfúrico. El método de extracción depende de los demás compuestos o elementos presentes y el primer paso por lo general implica la oxidación en presencia de carbonato de sodio:

$$Cu_2Se(ac) + Na_2CO_3(ac) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CuO(s) + Na_2SeO_3(ac) + CO_2(g)$$

La solución que contiene Na_2SeO_3 y Na_2TeO_3 se acidifica con ácido sulfúrico. El telurio se precipita como el dióxido dejando ácido selenioso, H_2SeO_3, en solución.

El selenio se recupera por tratamiento con SO_2:

$$H_2SeO_3(ac) + 2\ SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow Se(s) + 2\ H_2SO_4(ac)$$

El telurio es liberado al disolver el TeO_2 en hidróxido de sodio acuoso seguido de reducción electrolítica.

$$TeO_2(s) + 2\ NaOH(ac) \rightarrow Na_2TeO_3(ac) + H_2O(l) \rightarrow Te(s) + 2\ NaOH(ac) + O_2(g)$$

El selenio se presenta en diferentes estructuras polimórficas. Como con el azufre, hay tres alótropos de selenio que contienen anillos de Se_8 y difieren sólo en el empaquetamiento de los anillos para dar formas monoclínicas rojas α, β y γ. La forma más estable a temperatura ambiente es el selenio gris, un material cristalino compuesto por cadenas helicoidales, en tanto que el selenio cristalino monoclínico es rojo intenso. La forma comercial común del elemento es el selenio negro amorfo, con una estructura muy compleja con anillos de hasta 1 000 átomos de Se. Otra forma amorfa de selenio, obtenida por deposición del vapor, se usa como fotorreceptor en el proceso de fotocopiado xerográfico. El selenio es un elemento esencial para los seres humanos, pero sólo hay una pequeña diferencia de concentración entre el requerimiento mínimo diario y la toxicidad. Uno de los primeros signos de envenenamiento por selenio es un olor a ajo en la respiración, el cual se debe al selenio metilado.

El selenio exhibe tanto una acción fotovoltaica, donde la luz se convierte de manera directa en electricidad, como una acción fotoconductiva. La fotoconductividad del selenio gris surge de la capacidad de la luz incidente para excitar electrones a través de su razonablemente pequeña brecha entre bandas (de 2.6 eV en el material cristalino y de 1.8 eV en el material amorfo). Estas propiedades hacen del selenio un material útil en la producción de fotoceldas y exposímetros para el uso en fotografía, así como en celdas solares. El selenio también es un semiconductor de tipo *p* y se emplea en aplicaciones electrónicas y de estado sólido, así como en el *toner* de fotocopiadoras y en la industria del vidrio para manufacturar vidrios rojos y esmaltes.

El telurio se cristaliza en una estructura en cadena como la del selenio gris, mientras que el polonio cristaliza en una estructura cúbica simple y en otra cercanamente relacionada por arriba de los 36° C. En la sección 3.5 destacamos que un arreglo cúbico simple representa un empaque ineficiente de átomos, y el polonio es el único elemento que adopta esta estructura en condiciones normales. El telurio y el polonio son altamente tóxicos; la toxicidad del polonio se incrementa por su intensa radiactividad. Peso por peso es alrededor de 2.5×10^{11} veces más tóxico que el ácido cianhídrico. El polonio tiene más isótopos que cualquier otro elemento, 29, todos los cuales son radiactivos; además, se ha encontrado en el tabaco como un contaminante, así como en las menas de uranio. Se produce en pequeñas cantidades mediante una reacción nuclear del bismuto: la irradiación de ^{209}Bi (número atómico 83) con neutrones da ^{210}Po (número atómico 84).

$$^{209}_{83}Bi + {}^{1}_{1}n \rightarrow {}^{210}_{84}Po + e^-$$

El polonio metálico puede entonces separarse del bismuto remanente por medio de una destilación fraccionada o por electrodepositación sobre una superficie metálica.

El selenio, el telurio y el polonio se combinan directamente con la mayoría de los elementos, aunque con menos facilidad que el oxígeno o el azufre. La formación de enlaces múltiples es más baja que con O o S, como lo es también la tendencia hacia la formación de cadenas (comparado con el S) y el número de alótropos. La dificultad inesperada de oxidación de Se a Se(IV) se debe a la contracción en el radio parecida a la lantánida que sigue a los elementos 3*d*.

Compuestos simples

Los elementos del grupo 16 son reactivos y forman compuestos mediante reacción directa con la mayoría de los demás elementos, excepto los gases nobles y algunos metales *d*.

15.2 Hidruros

El impacto del enlace de hidrógeno se ve claramente en los hidruros de los elementos del grupo 16. Los hidruros de oxígeno son el agua y el peróxido de hidrógeno, ambos líquidos, mientras que los hidruros de los elementos más pesados son todos gases tóxicos y malolientes.

Tabla 15.3 Selección de propiedades de los hidruros del grupo 16

Propiedad	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
Punto de fusión/°C	0.0	−85.6	−65.7	−51	−36
Punto de ebullición/°C	100.0	−60.3	−41.3	−4	37
$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	−285.9	+20.1	+73.0	+99.6	
Distancia de enlace/pm	96	134	146	169	
Ángulo de enlace/°	104.5	92.1	91	90	
Constantes de acidez					
pK_{a1}	15.74	6.89	3.89	2.64	
pK_{a2}		14.15	~11	10.80	

(a) Agua

Puntos clave: El enlace de hidrógeno en el agua genera un líquido de alto punto de ebullición y un arreglo muy estructurado en el sólido, el hielo.

El hidruro más importante de todos los elementos de la tabla periódica es el de oxígeno, es decir, el *agua*. Las propiedades y reacciones del agua tienen una importancia excepcional para los químicos inorgánicos y se analizan a lo largo de este texto.

La característica más notable del agua es su intervalo líquido. El agua es el único hidruro del grupo 16 que no es un gas venenoso y maloliente; además, su punto de ebullición de 100° C es muy alto, comparado con las moléculas de masa molecular similar y con las moléculas análogas del grupo 16 (tabla 15.3). Este punto de ebullición tan alto se debe al extenso enlace de hidrógeno entre el hidrógeno y el oxígeno altamente electronegativo, O—H···O (sección 9.4). La evidencia adicional para el enlace de hidrógeno proviene del hecho de que cuando el agua se congela, el hielo resultante se halla altamente estructurado. Se han identificado por lo menos nueve formas distintas de hielo. A 0° C y presión atmosférica se forma hielo hexagonal I_h (fig. 9.5), pero entre −120 y −140° C se produce la forma cúbica, I_c. A presiones muy altas se forman varias estructuras polimórficas de mayor densidad, algunas de las cuales se basan en estructuras parecidas a la sílice (sección 13.8).

El agua se forma por la interacción directa de los elementos:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_f H^\ominus\,(H_2O, l) = -286\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Esta reacción es muy exotérmica y proporciona la base para el desarrollo de la economía del hidrógeno y de las celdas de combustible de hidrógeno (sección 9.3a). Las fuentes más importantes del agua son el ciclo biológico del agua, que usa mecanismos de transferencia electrónica indirecta, y su formación mediante la combustión de materia orgánica.

El agua es el disolvente más utilizado no sólo por su amplia disponibilidad, sino también por su alta permisividad relativa (constante dieléctrica), su amplio intervalo líquido y su capacidad de solvatación. Muchos compuestos anhidros o hidratos se disuelven en agua para dar cationes y aniones hidratados. Algunos compuestos predominantemente covalentes, como el etanol y el ácido etanoico (acético), son solubles en agua o miscibles con ella debido a sus interacciones por enlace de hidrógeno con el disolvente. Muchos otros compuestos covalentes reaccionan con agua en reacciones hidrólisis, y en los capítulos apropiados se analizaron o analizarán ejemplos de esas reacciones. Además de la disolución simple y las reacciones hidrólisis, la importancia de la química de soluciones acuosas puede verse en las reacciones redox (capítulo 5) y en los ácidos y bases de Brønsted (capítulo 4). El agua también reacciona como un ligante en los complejos metálicos (capítulo 8).

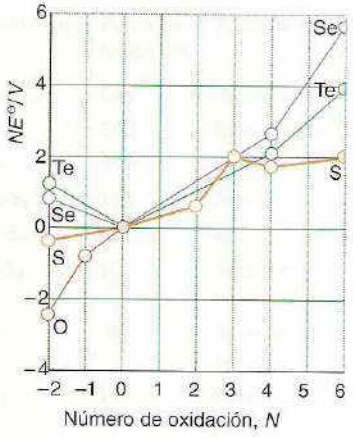


Figura 15.2 Diagrama de Frost de los elementos del grupo 16 en solución ácida. Las especies con número de oxidación −2 son H_2E. Para el número de oxidación −1, el compuesto es H_2O_2. Los números de oxidación positivos se refieren a los oxoácidos u oxoaniones.

(b) Peróxido de hidrógeno

Punto clave: El peróxido de hidrógeno es susceptible de descomposición por desproporción a temperaturas elevadas o en presencia de catálisis.

El peróxido de hidrógeno es un líquido viscoso y azul pálido, tiene un punto de fusión más alto que el agua (150° C) y mayor densidad (1.445 g cm^{-3} a 25° C) es miscible en agua y suele mane-

jarse en solución acuosa. El diagrama de Frost para el oxígeno (figura 15.2) muestra que el H_2O_2 es un buen agente oxidante, pero inestable respecto a la desproporción:

$$H_2O_2(ac) \rightarrow H_2O(ac) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \qquad \Delta_r G^\ominus = -119\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Esta reacción es lenta pero explosiva cuando es catalizada por una superficie metálica o por álcali disuelto del vidrio. Por esta razón, el peróxido de hidrógeno y sus soluciones se almacenan en botellas de plástico y se agrega un estabilizador. Dicha reacción puede considerarse en términos de las semirreacciones reducción

$$\tfrac{1}{2}\,H_2O_2(ac) + H^+(ac) + e^- \rightarrow H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.78\ \text{V}$$

$$H^+(ac) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2O_2(ac) \qquad E^\ominus = +0.70\ \text{V}$$

Cualquier sustancia con un potencial estándar en el intervalo de 0.70 – 1.78 V que posea sitios de unión adecuados catalizará esta reacción. Como puede inferirse a partir de los potenciales estándar anteriores, el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante muy poderoso en solución ácida:

$$2\,Ce^{3+}(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Ce^{4+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Sin embargo, en solución básica, el peróxido de hidrógeno puede actuar como agente reductor:

$$2\,Ce^{4+}(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \rightarrow 2\,Ce^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

El peróxido de hidrógeno es un ácido ligeramente más fuerte que el agua:

$$H_2O_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OOH^-(ac) \qquad pK_a = 11.65$$

La desprotonación se presenta en otros disolventes básicos como el amoniaco líquido, y el NH_4OOH se ha aislado encontrándose que consiste en iones NH_4^+ y OOH^-. Cuando el sólido NH_4OOH se funde (a 25° C), el producto fundido contiene moléculas de NH_3 y H_2O_2 enlazadas por puentes de hidrógeno.

La capacidad de oxidación del peróxido de hidrógeno y la naturaleza inocua de sus productos secundarios es la razón de sus múltiples aplicaciones. Se usa en el tratamiento de agua para oxidar contaminantes, como un antiséptico suave y como blanqueador en las industrias textil, del papel y del cuidado del cabello (cuadro 15.2).

Ejemplo 15.1 Decisión sobre si un ion puede catalizar la desproporción de H_2O_2

¿Es el Fe^{3+} termodinámicamente capaz de catalizar la descomposición del H_2O_2?

Respuesta El potencial estándar del par Fe^{3+}/Fe^{2+} es +0.77 V. Este valor se ubica entre los potenciales para la reducción de H_2O_2 a H_2O (+1.76 V) y para la reducción de O_2 a H_2O_2 (+0.070 V), de modo que se espera descomposición catalítica. Podemos verificar que los potenciales sean favorables. La resta de las ecuaciones y de los potenciales para la reducción de O_2 a H_2O_2 de la ecuación de la reducción de Fe^{3+} da:

$$2\,Fe^{3+}(ac) + H_2O_2(ac) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 2\,H^+(ac) \qquad E^\ominus = +0.07\ \text{V}$$

Como $E^\ominus > 0$, la reacción está termodinámicamente favorecida en el sentido de $K > 1$. A continuación restamos la ecuación y el potencial para la reducción del Fe^{3+} de aquella para la reducción del H_2O_2 a H_2O y obtenemos

$$2\,Fe^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\ominus = +0.99\ \text{V}$$

Esta reacción también es espontánea (en el sentido de $K > 1$), de modo que la descomposición catalítica se ve termodinámicamente favorecida.[1] De hecho, las rapideces también son altas, de modo que el Fe^{3+} es un catalizador altamente eficiente para la descomposición del H_2O_2 y en su manufactura se hacen grandes esfuerzos para minimizar la contaminación por hierro.

Autoevaluación 15.1 Determine si la descomposición del H_2O_2 es espontánea en presencia de Br^- o Cl^-.

(c) Hidruros de azufre, selenio y telurio

Puntos clave: La formación de enlaces de hidrógeno es mucho menor para estos hidruros que en el caso del agua; todos estos hidruros son gaseosos.

[1] *N. del R.T.*: Aquí, sin embargo, quien promueve la descomposición no es el Fe^{3+}, sino el Fe^{2+}. Estrictamente hablando, desde el punto de vista termodinámico, el Fe^{3+} *solamente* puede promover la oxidación del peróxido de hidrógeno.

Cuadro 15.1 Blanqueadores amigables con el medio ambiente

El peróxido de hidrógeno está sustituyendo con rapidez a los blanqueadores a base de cloro e hipoclorito en aplicaciones industriales, ya que es benigno desde el punto de vista ambiental al producir sólo agua y oxígeno.

Los principales consumidores del blanqueado con peróxido de hidrógeno son las industrias del papel, de textiles y de pulpa de madera. Un creciente mercado es el del destintado de papel reciclado y el de la fabricación de papel kraft (papel de color café oscuro). Aproximadamente el 85% del algodón y la lana se blanquea con peróxido de hidrógeno. Una de sus ventajas sobre los blanqueadores basados en cloro es que no afecta muchos tintes modernos. También se emplea para decolorar aceites y ceras.

El peróxido de hidrógeno se utiliza para tratar efluentes y desagües industriales y domésticos, minimiza malos olores previniendo la generación de H_2S por reacciones anaerobias en cañerías y tuberías, y actúa como fuente de oxígeno en plantas de tratamiento de aguas residuales. Otros usos industriales del peróxido de hidrógeno son la epoxidación de aceites de soya y de linaza para producir plastificantes y estabilizadores empleados en la industria del plástico y como propulsor de torpedos y misiles. Se ha especulado que el hundimiento del submarino ruso *Kursk* en el año 2000 se debió a una explosión en la que intervino el peróxido de hidrógeno utilizado como combustible para sus torpedos.

El sulfuro de hidrógeno es un gas venenoso y maloliente. El hecho de que sea un gas en condiciones normales (en contraste con el agua) demuestra el grado de reducción del enlace de hidrógeno de H—O···H a H—S···H. Su toxicidad se vuelve más peligrosa porque tiende a anestesiar el sentido del olfato, que lo convierte en un indicador impreciso de la intensidad de la concentración. El sulfuro de hidrógeno es producido por los volcanes y por algunos microorganismos (recuadro 15.3). Se trata de una impureza en el gas natural y debe retirarse antes de utilizar el gas.

El H_2S puro puede prepararse mediante combinación directa de los elementos por arriba de los 600° C:

$$H_2(g) + S(s) \rightarrow H_2S(g)$$

El sulfuro de hidrógeno se genera con facilidad en el laboratorio al adicionar ácido clorhídrico o fosfórico diluido a FeS:

$$FeS(s) + 2\,HCl(ac) \rightarrow H_2S(g) + FeCl_2(ac)$$

Asimismo, es fácilmente soluble en agua y es un ácido débil:

$$H_2S(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SH^-(ac) \qquad pK_1 = 6.88$$

$$SH^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + S^{2-}(ac) \qquad pK_2 = 14.15$$

Las soluciones ácidas de H_2S son agentes reductores suaves y con el tiempo producen azufre elemental.

El selenuro de hidrógeno, H_2Se, y el telururo de hidrógeno, H_2Te, son gases tóxicos y malolientes; el selenuro puede prepararse mediante combinación directa de los elementos o por la reacción de FeSe con ácido hidroclórico:

$$H_2(g) + Se(s) \rightarrow H_2Se(g)$$

$$FeSe(s) + 2\,HCl(ac) \rightarrow H_2Se(g) + FeCl_2(ac)$$

El telururo de hidrógeno se prepara por hidrólisis de Al_2Te_3 o por la acción del ácido hidroclórico sobre los telururos de Mg, Zn o Al:

$$Al_2Te_3(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 3\,H_2Te(g) + 2\,Al(OH)_3(ac)$$

$$MgTe(s) + 2\,HCl(ac) \rightarrow H_2Te(g) + MgCl_2(ac)$$

Las solubilidades de H_2Se y H_2Te en agua son similares a las de H_2S. La acidez de las soluciones aumenta de H_2S a H_2Te (tabla 15.3). Las soluciones acuosas de H_2Se y H_2Te se oxidan con facilidad para producir selenio y telurio elementales.

15.3 Halogenuros

Puntos clave: Los halogenuros de oxígeno tienen una estabilidad limitada, pero sus congéneres más pesados forman una serie extensa de compuestos halogenados; las fórmulas típicas son EX_2, EX_4 y EX_6.

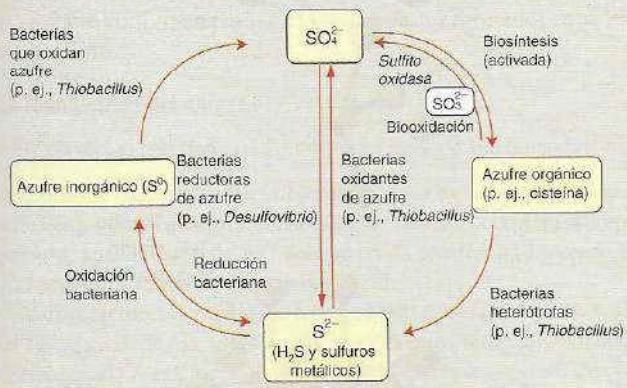
El oxígeno forma muchos óxidos de halógeno y oxoaniones (capítulo 16). El número de oxidación del oxígeno es –2 en todos sus compuestos con los halógenos distintos del flúor. El difluoruro de

Cuadro 15.3 El ciclo del azufre

El azufre es esencial para todas las formas de vida mediante su presencia en los aminoácidos cisteína y metionina y en muchas estructuras de sitio activo cruciales, incluido el sulfuro inorgánico en proteínas Fe-S, y todas las enzimas de molibdeno y tungsteno. Además, muchos organismos obtienen energía por la oxidación o reducción de compuestos inorgánicos de azufre. Las transformaciones resultantes definen el ciclo del azufre.

Los extremos redox de la química del azufre los constituyen el sulfato, la forma más oxidada, y el H_2S y sus formas ionizadas, HS^- o S^{2-}, las formas más reducidas. Muchas clases de organismos ocupan nichos ecológicos definidos por el azufre. Las bacterias reductoras de sulfato (BRS), como *Desulforibrio*, reducen el sulfato a sulfuro en condiciones anaeróbicas y oxidan compuestos orgánicos en el proceso. Los organismos oxidantes de sulfuro, como los *Tiobacilos*, son por lo general, aunque no siempre, aeróbicos, y usan O_2 para oxidar sulfuro, iones polisulfuro, azufre elemental o tiosulfato a sulfato. La figura B15.1 es una versión incompleta del ciclo del azufre, destacando algunas de las moléculas participantes conocidas.

Las BRS usan sulfato como su aceptor electrónico y generan sulfuro en condiciones anaeróbicas. Estas bacterias anaeróbicas se encuentran en ambientes donde se hallan tanto SO_4^{2-} como materia orgánica reducida, por ejemplo en sedimentos marinos anóxicos y en el rumen del ganado ovino y bovino. Las BRS son importantes en la formación de menas de sulfuro, en la biocorrosión, en el amargamiento (sulfuración) del petróleo en condiciones anaeróbicas, en el antagonismo Cu-Mo en rumiantes, así como en muchos otros contextos fisiológicos, ecológicos y biogeoquímicos.



C15.1 Ciclo del azufre

La reducción de sulfato se lleva a cabo en dos pasos:

$$SO_4^{2-} + 8\ e^- + 10\ H^+ \rightarrow H_2S + 4\ H_2O$$

Primero, el relativamente inactivo sulfato debe activarse. Este paso se logra mediante la reacción con ATP para formar fosfosulfato de adenosina (APS) y pirofosfato. La ulterior hidrólisis de pirofosfato ($\Delta_r G^\circ = -30.5$ kJ mol^{-1}) asegura que la reacción de formación de APS vaya hacia la derecha:

$$ATP + SO_4^{2-} \rightarrow APS + P_2O_7^{4-}$$

La enzima APS reductasa efectúa la reducción catalítica del sulfato intermediario a sulfito:

$$APS + 2\ e^- + H^+ \rightarrow AMP + HSO_3^-$$

La conversión de sulfito a sulfuro se cataliza posteriormente por medio de la enzima sulfito reductasa:

$$HSO_3^- + 6\ e^- + 7\ H^+ \rightarrow H_2S + 3\ H_2O$$

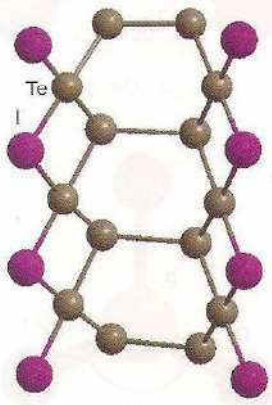
La parte oxidativa del ciclo del azufre es la zona de las bacterias que obtienen energía de varias interconversiones. Algunas especies de tiobacilos pueden oxidar al ion sulfuro en menas, por ejemplo, en los sulfuros de hierro. La oxidación de sulfuro a sulfato produce un ambiente ácido en el cual prosperan algunas especies de tiobacilos, los cuales pueden alterar el pH para generar condiciones ácidas favorables a sus procesos metabólicos. El agua ácida del drenaje de minas puede tener un pH producido microbianamente tan bajo como 1.5, y los tiobacilos se usan comercialmente para movilizar metales de menas de sulfuro. Por ejemplo, *Thiobacillus ferrooxidans* oxida no sólo el azufre en depósitos de sulfuro de hierro, sino también al hierro(II) a hierro(III) soluble:

$$4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 8\ SO_4^{2-} + 4\ H^+$$

Los tiobacilos viven únicamente en materiales inorgánicos: usan la energía obtenida de la oxidación de los sulfuros para impulsar todas sus reacciones celulares, incluida la fijación de carbono a partir de CO_2.

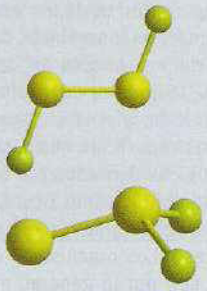
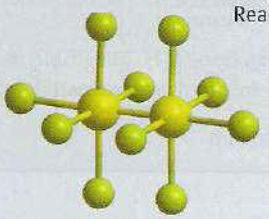
oxígeno, OF_2, es el compuesto de oxígeno con mayor contenido de flúor y, en consecuencia, contiene oxígeno en su estado de oxidación más elevado (+2).

El azufre, el selenio, el telurio y el polonio tienen una rica química de halógenos y en la tabla 15.4 se resumen algunos de los halogenuros más comunes. El azufre forma yoduros muy inestables, pero el telurio y el polonio constituyen compuestos más estables con yoduro, que es un ejemplo de anión grande que estabiliza un catión grande. De los halógenos, el átomo de F, pequeño y electronegativo, es el único que lleva a su máximo estado de oxidación grupal a los calcógenos, aunque no forma compuestos binarios estables de selenio, telurio y polonio en estados de oxidación bajos (+1 y +2). Para los miembros pesados del grupo existe una serie de subhalogenuros en forma de cadena; por ejemplo, el Te_2I y el Te_2Br consisten de "cintas" hexagonales de bordes compartidos de Te con puentes de halógeno (**4**). La incapacidad de los halógenos distintos del flúor de llevar a los calcógenos a su estado de oxidación más alto puede entenderse si se comprende que son menos electronegativos que el flúor y que sus fuerzas de enlace individual con otros elementos suelen ser más débiles. La falta de un fluoruro con un estado de



4 Te_2I

Tabla 15.4 Algunos halogenuros de azufre, selenio y telurio

Número de oxidación	Fórmula	Estructura	Observaciones
$+\frac{1}{2}$	Te_2X (X = Br, I)	Puentes de halogenuro	Plata gris
+1	S_2F_2	Dos isómeros: 	
	S_2Cl_2		Reactivo
+2	SCl_2		Reactivo
+4	SF_4		Gas
+5	SeX_4 (X = F, Cl, Br) TeX_4 (X = F, Cl, Br I) S_2F_{10} Se_2F_{10}		SeF_4 líquido TeF_4 sólido Reactivo
+6	SF_6, SeF_6 TeF_6		Gases incoloros Líquido (p.e. 36° C)

oxidación bajo puede ser consecuencia de su inestabilidad hacia la desproporción en el elemento y un fluoruro de estado de oxidación más alto.

Las estructuras de los halogenuros de azufre S_2F_2, SF_4, SF_6 y S_2F_{10} (tabla 15.4) están todas en línea con el modelo de RPECV. Así, el SF_4 tiene 10 electrones de valencia alrededor del átomo de S, dos de los cuales forman un par no compartido en una posición ecuatorial de una dipirámide trigonal. Ya hemos mencionado la evidencia teórica de que los orbitales moleculares que enlazan los átomos de F al átomo central en el SF_6 usan principalmente los orbitales 4*s* y 4*p* de

azufre, con los orbitales 3*d* desempeñando un papel relativamente poco importante (sección 2.1d). Lo mismo parece ser cierto para el caso del SF_4 y del S_2F_{10}.

El hexafluoruro de azufre es un gas a temperatura ambiente, muy poco reactivo y cuyo carácter inerte proviene de la supresión, al parecer por protección estérica del átomo de S central, de reacciones termodinámicamente favorecidas como la hidrólisis

$$SF_6(g) + 4\,H_2O(l) \rightarrow 6\,HF(ac) + H_2SO_4(ac)$$

La molécula de SeF_6, con menor congestión estérica, se hidroliza con facilidad y, por lo general, es más reactiva que la del SF_6. De manera similar, la molécula de SF_4 estéricamente menos impedida es reactiva y experimenta una rápida hidrólisis parcial:

$$SF_4(g) + H_2O(l) \rightarrow OSF_2(ac) + 2\,HF(ac)$$

Tanto SF_4 como SeF_4 son agentes fluorinantes muy selectivos para la conversión de –COOH en $-CF_3$ y de los grupos C=O y P=O en los grupos CF_2 y PF_2:

$$2\,R_2CO(l) + SF_4(g) \rightarrow 2\,R_2CF_2(sol) + SO_2(g)$$

Los cloruros de azufre tienen importancia comercial. La reacción del azufre fundido con Cl_2 genera la sustancia tóxica y maloliente dicloruro de diazufre, S_2Cl_2 (a veces llamada monocloruro de azufre) que es un líquido amarillo a temperatura ambiente (p.e. 138° C). El dicloruro de diazufre y el producto de su cloración posterior, el dicloruro de azufre, SCl_2, un líquido rojo inestable, se producen en gran escala para usarse en la vulcanización del hule. En este proceso, los puentes de S se introducen entre cadenas de polímeros, de modo que el objeto de hule puede retener su forma.

15.4 Óxidos

El oxígeno es un elemento reactivo y forma óxidos con la mayoría de los demás elementos. Los óxidos de los elementos se describen dentro de los capítulos sobre los grupos relevantes. En esta sección nos concentraremos en los compuestos formados entre el oxígeno y los otros elementos del grupo 16.

(a) Reactividad del oxígeno

Punto clave: Las reacciones del dioxígeno a menudo son termodinámicamente favorables pero lentas.

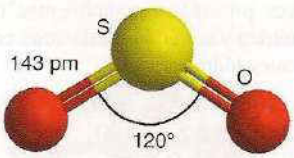
La molécula oxígeno indiscutiblemente dista de ser inerte, pero muchas de sus reacciones son lentas (un punto que está conectado en relación con los sobrepotenciales, sección 5.17). Por ejemplo, una solución de Fe^{2+} sólo se oxida con lentitud por efecto del aire aun cuando la reacción esté termodinámicamente favorecida.

Varios factores contribuyen a la apreciable energía de activación de muchas de las reacciones del O_2. Uno de los factores es que, con agentes reductores débiles, la transferencia unitaria de electrones al O_2 es ligeramente desfavorable desde el punto de vista termodinámico:

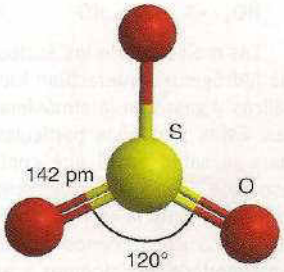
$$O_2(g) + H^+(ac) + e^- \rightarrow HO_2(g) \qquad E^\ominus = -0.13\ V \text{ a pH} = 0$$

$$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ac) \qquad E^\ominus = -0.33\ V \text{ a pH} = 14$$

Un reductor de transferencia unitaria de electrones debe exceder esos potenciales para lograr una rapidez de reacción significativa. Segundo, en el estado basal del O_2, con ambos orbitales π^* ocupados individualmente, esta molécula no es ni un ácido ni una base de Lewis eficiente; por tanto, tiene poca tendencia a experimentar reacciones desplazamiento con ácidos o bases de Lewis del bloque *p*. Por último, la alta energía del enlace en el O_2 (497 kJ mol^{-1}) da como resultado una energía de activación alta para reacciones que dependen de su disociación. Reacciones en cadena vía radicales pueden seguir trayectorias de reacción que evitan algunas de esas barreras de activación en los procesos de combustión a temperaturas elevadas, y también ocurren oxidaciones vía radicales en solución.



5 SO_2, C_{2v}

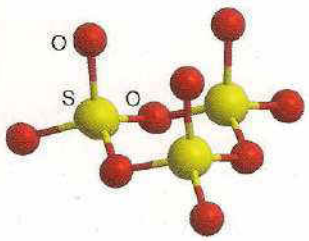


6 SO_3, D_{3h}

(b) Óxidos y oxohalogenuros de azufre

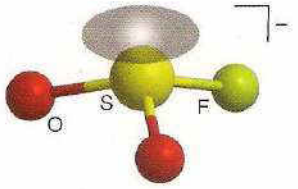
Puntos clave: El dióxido de azufre es un ácido de Lewis blando hacia bases del bloque *p* y el $OSCl_2$ es un agente secante útil.

Las moléculas de los dos óxidos comunes del azufre, SO_2 (p.e. –10° C) y SO_3 (p.e. 44.8° C), son angular (**5**) y plana trigonal (**6**) en la fase gaseosa, respectivamente. Ambos son ácidos de Lewis con el átomo de S como el sitio aceptor, si bien el SO_3 es por mucho el ácido más fuerte y duro.

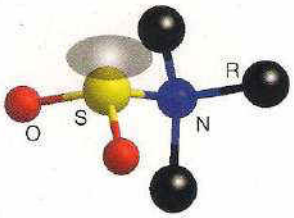


7 $(SO_3)_3$, C_{3v}

8 SO_2, C_{2v}



9 SO_2F^-



10 SO_2NR_3

La alta acidez de Lewis de SO_3 explica su existencia como un sólido polimérico con puentes de O a temperatura y presión ambientes (**7**).

El dióxido de azufre es un gas venenoso con un olor penetrante y sofocante. Se fabrica a gran escala por combustión de azufre o H_2S o al tostar menas de sulfuro al aire:

$$4\,FeS(s) + 7\,O_2(g) \rightarrow 4\,SO_2(g) + 2\,Fe_2O_3(s)$$

El uso principal de SO_2 es en la fabricación de ácido sulfúrico, en la que primero se oxida el SO_3; también se utiliza como blanqueador, desinfectante y preservativo de alimentos. El dióxido de azufre es soluble en agua y da una solución de ácido sulfuroso, H_2SO_3, que de hecho es una mezcla compleja de numerosas especies (cuadro 15.4). El dióxido de azufre forma complejos débiles con bases de Lewis del bloque *p* simples. Por ejemplo, aunque no forma un complejo estable con el H_2O, sí constituye complejos estables con bases de Lewis más fuertes, como trimetilamina e iones F^-. El dióxido de azufre es un disolvente útil para sustancias ácidas (véase el cuadro 15.5).

Ejemplo 15.2 Deducción de las estructuras y la química de los complejos del SO_2

Sugiera las probables estructuras del SO_2F^- y del $(CH_3)_3NSO_2$ y prediga sus reacciones con OH^-.

Respuesta Aunque la estructura de Lewis del SO_2 (**8**) tiene un octeto electrónico alrededor del átomo de S, ese átomo puede actuar como ácido de Lewis (sección 4.7). Los complejos resultantes tienen un par no compartido sobre el S y los cuatro pares de electrones forman un tetraedro alrededor del átomo de S, dando los complejos piramidales trigonales (**9**) y (**10**). El ion OH^- es una base de Lewis más fuerte que F^- o que $N(CH_3)_3$, de modo que la exposición de cualquiera de estos complejos al OH^- los transformará en el ion hidrogenosulfito, HSO_3^-, que presenta dos isómeros, (**11**) y (**12**).

Autoevaluación 15.2 Dibuje las estructuras de Lewis e identifique los grupos puntuales de: (a) $SO_3(g)$ y (b) SO_3F^-.

El trióxido de azufre, SO_3, se prepara a una escala enorme por medio de la oxidación catalítica del SO_2. Rara vez se aísla, y más bien se le convierte de inmediato en ácido sulfúrico, H_2SO_4. Como el trióxido de azufre es extremadamente corrosivo, el SO_3 anhidro rara vez se maneja en laboratorio, aunque está disponible como *óleum* o ácido sulfúrico fumante, $H_2S_2O_7$, que es una solución al 25-65% en masa de SO_3 en ácido sulfúrico concentrado. El trióxido de azufre reacciona con agua para dar H_2SO_4 en una reacción vigorosa y muy exotérmica. Extrae agua de materia orgánico para

Cuadro 15.4 Lluvia ácida

Los principales componentes de la lluvia ácida son los ácidos nítrico y sulfúrico producidos por interacción de óxidos con radicales hidroxilo:

$$HO\cdot + NO_2 \rightarrow HNO_3$$
$$HO\cdot + SO_2 \rightarrow HSO_3\cdot$$
$$HSO_3\cdot + O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HO_2\cdot$$

Los radicales hidroperoxilo producen radicales hidroxilo adicionales:

$$HO_2\cdot + X \rightarrow O + HO\cdot \qquad X = NO \text{ o } SO_2$$

Las moléculas de los ácidos nítrico y sulfúrico forman enlaces de hidrógeno e interactúan fuertemente entre sí, con óxidos metálicos y gases en la atmósfera, y con agua, para formar partículas. Estas pequeñas partículas constituyen una seria amenaza para la salud en el aire contaminado. Estudios recientes han asociado de manera convincente un incremento en las concentraciones de materia en forma de partículas en el intervalo de tamaño de 2.5 μm o menos con una mortalidad creciente debido a enfermedades pulmonares y en especial del corazón. Estas partículas son suficientemente pequeñas como para alojarse en lo profundo de los pulmones y pueden transportar sustancias químicas dañinas sobre su superficie.

Además de sus efectos fisiológicos, dichas partículas afectan el ecosistema debido a los ácidos que contienen. Conforme aumenta la acidez de la lluvia, los protones lixivian de manera creciente a los iones de los metales alcalinos (Na^+, K^+) y alcalinotérreos (Ca^{2+}, Mg^{2+}) del suelo, donde originalmente ocupan sitios de intercambio iónico en arcillas y humus o en la piedra caliza. La remoción de estos nutrientes limita el crecimiento de las plantas. Esta misma química erosiona también las estatuas de mármol y los edificios. Los lagos que ocupan lechos de granito (que tienen poca capacidad de amortiguamiento) pueden acidificarse y llevar a la desaparición de peces y de otras formas de vida acuática. Debido a que las emisiones de las fuentes de combustión pueden viajar grandes distancias, la lluvia ácida es un problema regional, con grandes áreas en riesgo, en particular cuando el viento sopla cerca de las plantas termoeléctricas que utilizan carbón, las cuales cuentan con chimeneas altas para dispersar los gases de escape de NO y SO_2. Estos efectos ambientales y de salud se combinan para hacer del NO y del SO_2 un foco principal de la actividad regulatoria de la contaminación del aire.

Cuadro 15.5 Síntesis en disolventes no acuosos

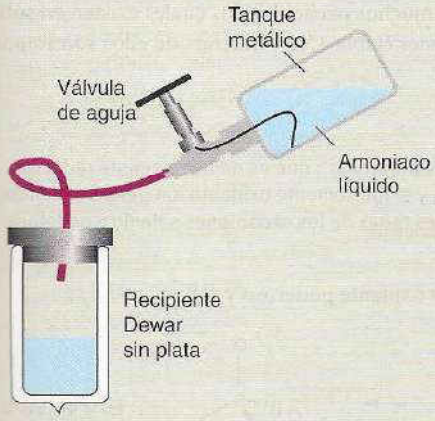
Los disolventes no acuosos amoniaco líquido, dióxido de azufre líquido y ácido sulfúrico muestran un interesante conjunto de contrastes, ya que van desde una buena base de Lewis con resistencia a la reducción (amoniaco) a un ácido de Brønsted fuerte con resistencia a la oxidación (ácido sulfúrico).

El amoniaco líquido (p.e. −33° C) y las soluciones que forma pueden manejarse en un recipiente Dewar abierto en una campana eficiente (figura B15.2), en una línea de vacío cuando el líquido se mantiene por debajo de su punto de ebullición, o (con precaución) en tubos de vidrio resistente sellados a temperatura ambiente (la presión de vapor de amoniaco es de alrededor de 10 atm a temperatura ambiente). Las soluciones amoniaco líquido de los metales del bloque s son excelentes agentes reductores. Un ejemplo de su aplicación es en la preparación de un complejo de níquel en su inusual estado de oxidación +1:

$$2\ K(am) + 2\ [Ni(CN)_4]^{2-}(am) \rightarrow [Ni_2(CN)_6]^{4-}(am) + 2\ KCN(am)$$

El dióxido de azufre líquido (p.e. −10° C) puede manipularse de la misma manera que el amoniaco. Un ejemplo es su uso en la reacción

$$NH_2OH(s) + SO_2(l) \rightarrow H_2NSO_2OH(s)$$

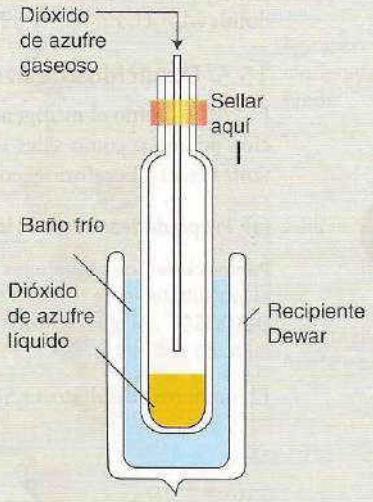


C15.2 Transferencia de amoniaco líquido de un tanque presurizado. (Basada en W.L. Jolly, *The synthesis and characterization of inorganic compounds*. Waveland Press, Prospect Heights (1991).)

Esta reacción se lleva a cabo en un tubo de vidrio borosilicado grueso y sellado, que en ocasiones recibe el nombre de *tubo de Carius* (figura B15.3). La hidroxilamina se introduce en el tubo y el dióxido de azufre se condensa allí mismo después de que se enfría a alrededor de −45° C. Después de sellar el tubo, se permite el calentamiento a temperatura ambiente dentro de un dispositivo protector contra explosiones que a su vez se encuentra dentro de una campana. La reacción se completa después de varios días a temperatura ambiente. Finalmente, el tubo se enfría (para reducir la presión) y se rompe para abrirlo.

El ácido sulfúrico y las soluciones SO_3 en ácido sulfúrico (ácido sulfúrico fumante, $H_2S_2O_7$) se usan como medio ácido oxidante para la preparación de cationes policalcógeno:

$$8\ Se(s) + 5\ H_2SO_4(l) \rightarrow Se_8^{2+}(sol) + 2\ H_3O^+(sol) + 4\ HSO_4^-(sol) + SO_2(g)$$



C15.3 Condensación de dióxido de azufre en un tubo de Carius.

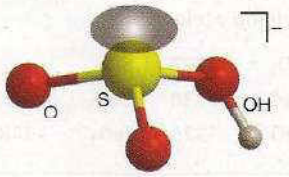
dejar un residuo quemado y carbonáceo. La reacción con óxidos metálicos para producir sulfatos se usa para retirar el SO_3 indeseable de gases efluentes de procesos industriales.

(c) Óxidos de selenio y telurio

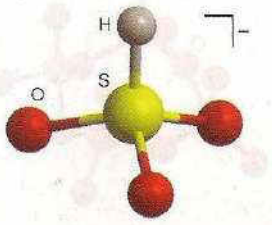
Puntos clave: Los dióxidos de selenio y telurio existen en las formas α y β; el dióxido de selenio es menos estable que el SO_2 o el TeO_2, y el trióxido de selenio, SeO_3, es menos estable a su vez que el SeO_2.

Los dióxidos de Se, Te y Po pueden prepararse mediante reacción directa entre los elementos. El dióxido de selenio es un sólido blanco que sublima a 315° C, tiene una estructura polimérica en el estado sólido (**13**), es termodinámicamente menos estable que SO_2 o TeO_2 y se descompone a sus elementos por reacción con NH_3, N_2H_4, o SO_2 acuoso. En química orgánica se usa como agente oxidante.

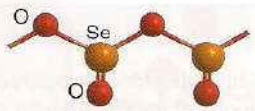
El dióxido de telurio existe en forma natural como el mineral telurita, β-TeO_2, que tiene una estructura en capas en la cual las unidades de TeO_4 forman dímeros (**14**). El α-TeO_2 sintético consiste en unidades de TeO_4 que comparten todos los vértices para formar una estructura tridimensional parecida al rutilo (**15**); a su vez, el dióxido de polonio existe como la forma amarilla con la estructura de fluorita y la forma tetragonal roja.



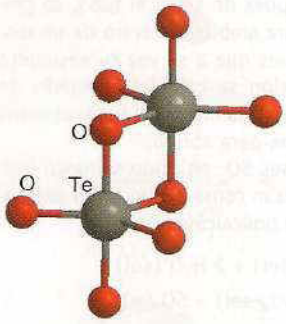
11 HSO_3^-



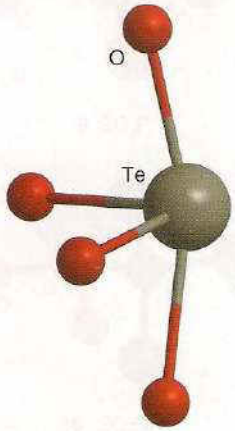
12 HSO_3^-



13 SeO_2



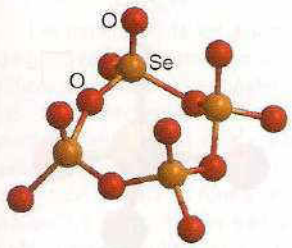
14 $(TeO_4)_2$



15 TeO_4 en α-TeO_2

Tabla 15.5 Entalpías de formación estándar, $\Delta_f H^\circ$/(kJ mol^{-1}), de óxidos de azufre, selenio y telurio.

SO_2	−297	SO_3	−432
SeO_2	−230	SeO_3	−184
TeO_2	−325	TeO_3	−348



16 $(SeO_3)_4$

El trióxido de selenio, a diferencia del SO_3 o del TeO_3, es termodinámicamente menos estable que el dióxido (tabla 15.5). Es un sólido higroscópico blanco que sublima a 100° C y se descompone a 165° C. En el estado sólido, la estructura está basada en tetrámeros de Se_4O_{12} (**16**), pero es monomérico en la fase de vapor. El trióxido de telurio se presenta como el α-TeO_3 amarillo, que se prepara por deshidratación del $Te(OH)_6$, y como el más estable β-TeO_3, que se obtiene al calentar α-TeO_3 o $Te(OH)_6$ en oxígeno.

(d) Oxohalogenuros de los calcógenos

Puntos clave: Los oxohalogenuros más importantes son los del azufre; se conocen los oxofluoruros de selenio y de telurio, y el ion "teflato" es un ligante útil.

Se conocen muchos oxohalogenuros de los calcógenos, entre los cuales los más importantes son los dihalogenuros de tionilo, OSX_2, y los dihalogenuros de sulfurilo, O_2SX_2. Una aplicación de laboratorio del dicloruro de tionilo es en la deshidratación de cloruros de metal:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O(s) + 6\ OSCl_2(l) \rightarrow MgCl_2(s) + 6\ SO_2(g) + 12\ HCl(g)$$

Se conocen el compuesto $F_5TeOTeF_5$, su análogo de selenio, y el ion $OTeF_5^-$, que se conoce de manera informal como "teflato". Se trata de un anión electronegativo y voluminoso que se ha establecido bien como ligante para complejos de los elementos de los metales *d* y del grupo principal en estados de oxidación altos, como $[W(OTeF_5)_6]$, $[Xe(OTeF_5)_6]$, y $[M(C_5H_5)_2(OTeF_5)_2]$, donde M = Ti, Zr, Hf, W y Mo.

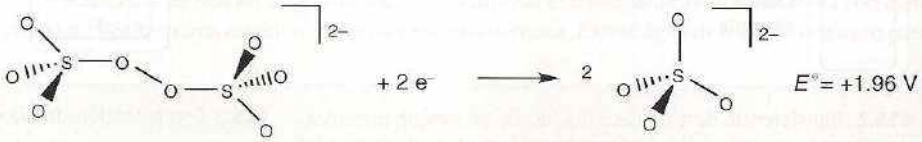
15.5 Oxoácidos de azufre

El azufre (como el nitrógeno y el fósforo) forma muchos oxoácidos, los cuales existen en solución acuosa o como sales sólidas de los oxoaniones (tabla 15.6). Muchos de ellos son importantes en el laboratorio y en la industria.

(a) Propiedades redox de los oxoaniones

Puntos clave: Los oxoaniones azufre incluyen el ion sulfito, SO_3^{2-}, que es un buen agente reductor, el ion sulfato —que tiende a ser no reactivo—, SO_4^{2-}, y el fuertemente oxidante ion peroxodisulfato, $O_3SOOSO_3^{2-}$. Al igual que con el azufre, las reacciones redox de los oxoaniones selenio y de telurio a menudo son lentas.

El ion peroxodisulfato, $O_3SOOSO_3^{2-}$, es un agente oxidante poderoso y útil:



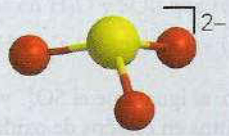
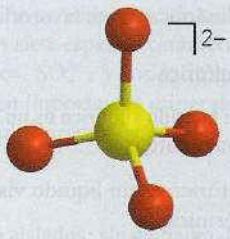
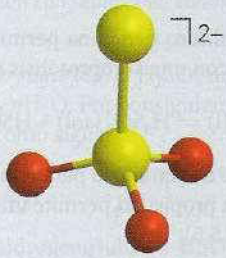
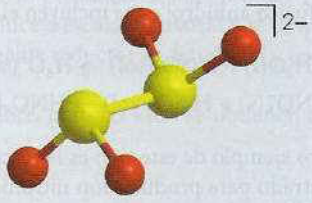
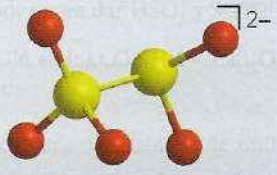
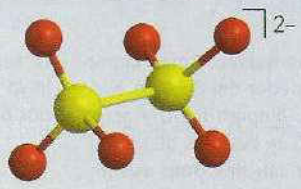
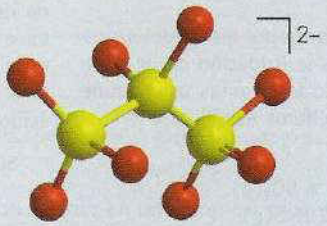
Los números de oxidación comunes del azufre son −2, 0, +2, +4 y +6, pero también hay muchas especies S—S enlazadas a las que se asignan números de oxidación promedio impares y fraccionarios. Un ejemplo sencillo es el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, en el cual el número de oxidación promedio de los S es +2, pero en el que los ambientes de los dos átomos de S son muy diferentes. Las relaciones termodinámicas entre los estados de oxidación se resumen en el diagrama de Frost (figura 15.2). Como ocurre con muchos otros oxoaniones del bloque *p*, gran parte de las reacciones termodinámicamente favorecidas son lentas cuando el elemento se encuentra en su estado de oxidación máximo (+6), como en el SO_4^{2-}. Otro factor cinético que se sugiere es el hecho de que los números de oxidación de los compuestos que contienen un solo átomo de S suelen cambiar en etapas de 2, lo cual precisa de una ruta de transferencia de un átomo de O para el mecanismo. En algunos casos opera un mecanismo vía radicales, como en la oxidación de tioles y alcoholes mediante peroxodisulfato, en el que la descomposición del enlace O—O produce el radical aniónico transitorio SO_4^-.

En la sección 5.12 vimos que el pH de una solución tiene un marcado efecto en las propiedades redox de los oxoaniones. Esta fuerte dependencia es cierta para el SO_2 y el SO_3^{2-}, porque el primero se reduce con facilidad en solución ácida y, por tanto, es buen agente oxidante, mientras que el segundo en solución básica es sobre todo un agente reductor:

$$SO_2(ac) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow S(s) + 2\ H_2O(l) \qquad E^\ominus = +0.50\ V$$

$$SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow SO_3^{2-}(ac) + 2\ OH^-(ac) \qquad E^\ominus = -0.94\ V$$

Tabla 15.6 Algunos oxoaniones azufre

Número de oxidación	Fórmula	Nombre	Estructura	Observaciones
Un átomo de S				
+4	SO_3^{2-}	Sulfito		Agente reductor, básico
+6	SO_4^{2-}	Sulfato		Moderadamente básico
Dos átomos de S				
+2	$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato		Agente reductor moderadamente fuerte
+3	$S_2O_4^{2-}$	Ditionito		Agente reductor fuerte y práctico
+4	$S_2O_5^{2-}$	Disulfito		
+5	$S_2O_6^{2-}$	Ditionato		Resiste la oxidación y la reducción
Oxoaniones poliazufre Variable	$S_nO_{2n+2}^{2-}$ $3 \leq n \leq 20$	$n = 3$, Tritionato		

La especie principal presente en solución ácida es SO_2, no H_2SO_3, pero en solución más básica el HSO_3^- existe en equilibrio con $H—SO_3^-$ y $H—OSO_2^-$. El carácter oxidante del SO_2 explica su uso como desinfectante y blanqueador suave de productos de mesa, como fruta seca y vino.

Los oxoaniones selenio y telurio constituyen un grupo mucho menos diverso y extenso. El ácido selénico es termodinámicamente un ácido fuertemente oxidante:

$$SeO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2SeO_3(ac) + H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.1\ V$$

Sin embargo, al igual que el SO_4^{2-} y en consonancia con el comportamiento de los oxoaniones otros elementos en estados de oxidación altos, la reducción de SeO_4^{2-} por lo general es lenta. El ácido telúrico existe como $Te(OH)_6$ y como $(HO)_2TeO_2$ en solución. De nuevo, su reducción está termodinámicamente favorecida, pero cinéticamente es lenta.

(b) Ácido sulfúrico

Puntos clave: El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y constituye un útil disolvente no acuoso debido a su extensa autoprotólisis.

El ácido sulfúrico es un líquido viscoso y denso que se disuelve en agua en una reacción altamente exotérmica:

$$H_2SO_4(l) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac) \qquad \Delta_r H^\ominus = -880\ kJ\ mol^{-1}$$

El H_2SO_4 anhidro tiene una permisividad relativa muy alta y una conductividad eléctrica alta compatible con una autoprotólisis extensa:

$$2\,H_2SO_4(l) \rightleftharpoons H_3SO_4^+(sol) + HSO_4^-(sol) \qquad K = 2.7 \times 10^{-4}$$

La constante de equilibrio para esta autoprotólisis es mayor que la del agua por un factor de más de 10^{10}. Esta propiedad permite utilizar al ácido sulfúrico como un disolvente prótico no acuoso (cuadro 15.5).

Las bases (aceptoras de protones) aumentan la concentración de iones HSO_4^- en el ácido sulfúrico anhidro: éstas incluyen el agua y las sales de ácidos más débiles, como los nitratos:

$$H_2O(l) + H_2SO_4(sol) \rightarrow H_3O^+(sol) + HSO_4^-(sol)$$
$$NO_3^-(s) + H_2SO_4(sol) \rightarrow HNO_3(sol) + HSO_4^-(sol)$$

Otro ejemplo de este tipo es la reacción del ácido sulfúrico concentrado con ácido nítrico concentrado para producir ion nitronio, NO_2^+, que es el responsable de la nitración de las especies aromáticas:

$$HNO_3(ac) + 2\,H_2SO_4(ac) \rightarrow NO_2^+(ac) + H_3O^+(ac) + 2\,HSO_4^-(ac)$$

Cuadro 15.6 Fabricación de ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es una de las sustancias químicas más importantes producidas a escala industrial. Alrededor del 80% de él se usa para eliminar impurezas del petróleo, limpiar hierro y acero antes de electroplatinado, como electrolito en baterías de plomo-ácido (cuadro 13.5) y en la fabricación de muchas otras sustancias químicas en grandes volúmenes, como los ácidos clorhídrico y nítrico.

El ácido sulfúrico concentrado se fabrica por medio del *proceso de contacto*, cuya primera etapa es la oxidación de un compuesto de azufre a SO_2. La mayoría de las plantas usan azufre elemental, pero también se emplean sulfuros metálicos y H_2S:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$
$$4\,FeS(s) + 7\,O_2(g) \rightarrow 2\,Fe_2O_3(s) + 4\,SO_2(g)$$
$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

La segunda etapa es la oxidación de SO_2 a SO_3. Esta reacción se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones sobre un catalizador de V_2O_5 soportado sobre sílice:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$$

Posteriormente, el SO_3 se pasa a través de una columna empacada desde la parte inferior y se lava con óleum, $H_2S_2O_7$, que se hace circular en sentido inverso desde la parte superior. A continuación el gas se lava en una segunda columna con H_2SO_4 al 98% en masa. El SO_3 reacciona con el 2% de agua para producir ácido sulfúrico, H_2SO_4:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

La cantidad de especies que son ácidas en ácido sulfúrico es mucho más pequeña que en agua porque el ácido es un aceptor deficiente de protones. Por ejemplo, el HSO_3F es un ácido débil en ácido sulfúrico:

$$HSO_3F(sol) + H_2SO_4(l) \rightleftharpoons H_3SO_4^+(sol) + SO_3F^-(sol)$$

Además de experimentar autoprotólisis, el H_2SO_4 se disocia en H_2O y SO_3, que reacciona con más H_2SO_4 para dar múltiples productos:

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7$$

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4 + HS_2O_7^-$$

Por tanto, más que ser una sustancia individual de composición sencilla, el ácido sulfúrico anhidro está constituido de una mezcla compleja de por lo menos siete especies caracterizadas.

El ácido sulfúrico forma dos series de sales: los sulfatos, SO_4^{2-}, y los hidrogenosulfatos, HSO_4^-. Éstos a menudo son compuestos estables y constituyen importantes minerales de ciertos elementos electropositivos, los cuales se analizaron en capítulos previos.

(c) Ácidos sulfuroso y disulfuroso

Puntos clave: Los ácidos sulfuroso y disulfuroso nunca han sido aislados; sin embargo, las sales de ambos existen; a su vez, los sulfitos son agentes reductores moderadamente fuertes y se usan como blanqueadores, en tanto que los disulfitos se descomponen con rapidez en condiciones ácidas.

Aunque a una solución acuosa de SO_2 se le suele llamar *ácido sulfuroso*, el H_2SO_3 nunca ha sido aislado y las especies predominantes son los hidratos de $SO_2 \cdot nH_2O$. Por consiguiente, las donaciones del primero y segundo protón se representan mejor como sigue:

$$SO_2 \cdot nH_2O(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HSO_3^-(ac) + nH_2O(l) \qquad pK_a = 1.79$$

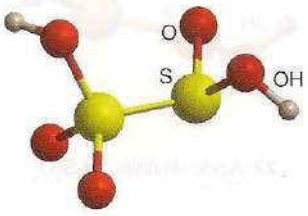
$$HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_3^{2-}(ac) \qquad pK_a = 7.00$$

Se conocen dos series de sales, los sulfitos, SO_3^{2-}, y los hidrogenosulfitos, HSO_3^-, las cuales constituyen agentes reductores moderadamente fuertes, que son oxidados a sulfatos, SO_4^{2-}, o a tionatos, $S_2O_6^{2-}$. El sulfito de sodio anhidro, $NaSO_3$, se produce a escala industrial y se emplea como blanqueador en la industria de pulpa y papel, como agente reductor en fotografía y como removedor de oxígeno en el tratamiento de calderas.

El ácido disulfuroso, $H_2S_2O_5$ (**17**), no existe en estado libre, pero las sales se obtienen con facilidad en una solución concentrada de hidrogenosulfitos:

$$2\,HSO_3^-(ac) \rightleftharpoons S_2O_5^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Las soluciones ácidas de disulfitos se descomponen con rapidez para dar HSO_3^- y SO_3^{2-}.



17 Ácido disulfuroso, $H_2S_2O_5$

Ejemplo 15.3 Predicción del poder reductor de los sulfitos

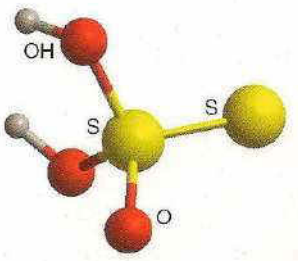
Use los datos de potenciales estándar del *Apéndice* 3 para predecir qué estados de oxidación del manganeso serán reducidos por iones sulfito o hidrogenosulfito en condiciones ácidas.

Respuesta El potencial relevante es

$$S_2O_6^{2-} + 2\,e^- \rightarrow 2\,SO_3^{2-} \qquad E^\circ = +0.569\ V$$

Cualquier especie con $E^\circ >$ o será reducida. En consecuencia, todas las especies de Mn, excepto Mn^{2+}, serán reducidas por los iones sulfito.

Autoevaluación 15.3 Prediga qué estados de oxidación del Mn serán reducidos por iones sulfito en condiciones básicas.

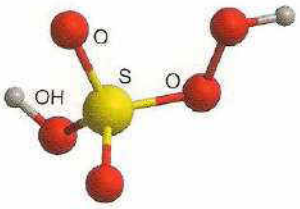


18 Ácido tiosulfúrico, $H_2S_2O_3$

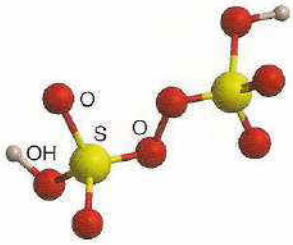
(d) Ácido tiosulfúrico

Puntos clave: El ácido tiosulfúrico se descompone, pero sus sales son estables; el ion tiosulfato es un agente reductor moderadamente fuerte.

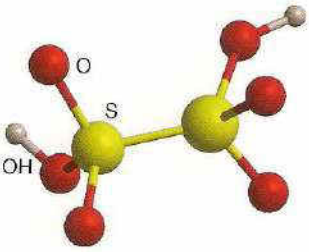
El ácido tiosulfúrico acuoso, $H_2S_2O_3$ (**18**), se descompone con rapidez en un complejo proceso que produce múltiples productos, como SO_2, H_2S y H_2SO_4, en tanto que el ácido anhidro es más



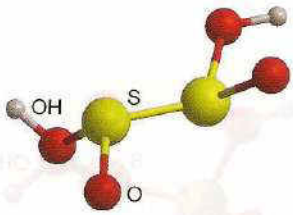
19 Ácido peroxomonosulfúrico, H_2SO_5



20 Ácido peroxodisulfúrico, $H_2S_2O_8$



21 Ácido ditionoso, $H_2S_2O_4$



22 Ácido ditiónico, $H_2S_2O_6$

estable y se descompone con lentitud a H_2S y SO_3. En contraste con el ácido, las sales de tiosulfato son estables y pueden prepararse si se hierven sulfitos o hidrogenosulfitos con azufre elemental o mediante la oxidación de polisulfuros:

$$8\ K_2SO_3(ac) + S_8(s) \rightarrow 8\ K_2S_2O_3(ac)$$
$$2\ CaS_2(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CaS_2O_3(g)$$

El ion tiosulfato, $S_2O_3^-$, es un agente reductor moderadamente fuerte:

$$\tfrac{1}{2}S_4O_6^{2-}(ac) + e^- \rightarrow S_2O_3^{2-}(ac) \qquad E^\ominus = +0.09\ V$$

La reacción con yodo es la base de las titulaciones yodométricas en química analítica:

$$\tfrac{1}{2}I_2(ac) + e^- \rightarrow I^-(ac) \qquad E^\ominus = +0.54\ V$$
$$2\ S_2O_3^{2-}(ac) + I_2(ac) \rightarrow S_4O_6^{2-}(ac) + 2\ I^-(ac)$$

Los agentes reductores más fuertes, como el cloro, oxidan el tiosulfato a sulfato, lo que ha llevado a usar tiosulfato para eliminar el exceso de cloro en las industrias de blanqueadores.

(e) Ácidos peroxosulfúricos

Punto clave: Las sales de peroxodisulfato son agentes oxidantes fuertes.

El ácido peroxomonosulfúrico, H_2SO_5 (**19**), a veces llamado ácido de Caro, es un sólido cristalino que puede prepararse por reacción del H_2SO_4 con peroxodisulfatos o como un producto secundario de la síntesis del $H_2S_2O_8$ mediante electrólisis del H_2SO_4. Las sales son inestables y se descomponen liberando H_2O_2. El ácido peroxodisulfúrico, $H_2S_2O_8$ (**20**), es también un sólido cristalino, cuyas sales de amonio y potasio se preparan a escala industrial por oxidación de los sulfatos de amonio y potasio. Los peroxodisulfatos son agentes oxidantes y blanqueadores fuertes.

$$\tfrac{1}{2}S_2O_6^{2-}(ac) + H^+(ac) + e^- \rightarrow HSO_4^- \qquad E^\ominus = +2.12\ V$$

Cuando se calienta $K_2S_2O_8$, se producen ozono y oxígeno.

(f) Ácidos ditionoso y ditiónico

Punto clave: Los ditionatos salinos pueden oxidarse o reducirse

Ni el ácido ditionoso anhidro, $H_2S_2O_4$ (**21**), ni el ácido ditiónico, $H_2S_2O_6$ (**22**), pueden aislarse; sin embargo, las sales ditionosas y de ditionato son sólidos cristalinos estables. Los ditionitos, $S_2O_4^{2-}$, pueden prepararse por reducción de sulfitos con polvo de zinc o amalgama de sodio. El ditionito de sodio es un importante agente reductor en bioquímica. Las soluciones neutras y ácidas de ditionito se desproporcionan en HSO_3^- y $S_2O_3^{2-}$:

$$2\ S_2O_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HSO_3^-(ac) + S_2O_3^{2-}(ac)$$

Los ditionatos, $S_2O_6^{2-}$, se preparan por oxidación del sulfito correspondiente; por su parte, algunos agentes oxidantes fuertes como el MnO_4^- oxidan el ditionato a sulfato:

$$SO_4^{2-}(ac) + 2\ H^+(ac) + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}S_2O_6^{2-}(ac) + H_2O(l) \qquad E^\ominus = -0.22\ V$$

Los agentes reductores fuertes como la amalgama de sodio lo reducen a SO_3^{2-}:

$$\tfrac{1}{2}S_2O_6^{2-}(ac) + 2\ H^+(ac) + e^- \rightarrow H_2SO_3 \qquad E^\ominus = 0.56\ V$$

Las soluciones neutras y ácidas de ditionato se descomponen lentamente en SO_2 y SO_4^{2-}:

$$S_2O_6^{2-}(ac) \rightarrow SO_2(g) + SO_4^{2-}$$

(g) Ácidos politiónicos

Punto clave: Los ácidos politiónicos pueden prepararse hasta con seis átomos de S.

Muchos ácidos politiónicos, $H_2S_nO_6$, se identificaron por primera vez estudiando de la "solución de Wackenroder", que consiste de H_2S en SO_2 acuoso. Entre los primeros que fueron caracterizados se encuentran los iones terationato, $S_4O_6^{2-}$ (**23**) y pentationato, $S_4O_6^{2-}$ (**24**). En épocas más recientes se ha diseñado una amplia variedad de rutas preparativas, muchas de las cuales se

complican por las numerosas reacciones redox y de formación de la cadena. Ejemplos típicos son la oxidación de tiosulfatos con I_2 o H_2O_2 y la reacción de polisulfanos H_2S_n con SO_3 para dar $H_2S_{n+2}O_6$, donde $n = 2 - 6$.

$$H_2S_n(ac) + 2\ SO_3(ac) \rightarrow H_2S_{n+2}O_6(ac)$$

Ejemplo 15.4 Predicción de los resultados de la reacción de oxoaniones azufre

Use los potenciales de reducción que se dan enseguida para predecir qué pasaría si se burbujea H_2S en una solución sulfurosa ácida:

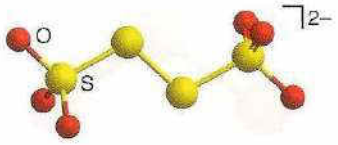
$$H_2SO_3(ac) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \rightarrow S(s) + 3\ H_2O(l) \qquad E^\circ = +0.34\ V$$
$$S(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow H_2S(g) \qquad E^\circ = +0.14\ V$$

Respuesta Como el potencial para el par S/H_2S es menos positivo que para el par H_2SO_3/S, la reacción procederá como sigue

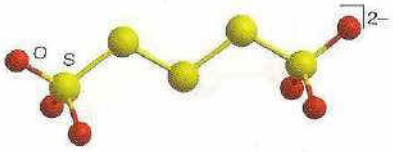
$$H_2SO_3(ac) + 2\ H_2S(g) \rightarrow 3\ S(s) + 3\ H_2O(l)$$

Se formará azufre elemental amarillo.

Autoevaluación 15.4 Prediga lo que ocurrirá cuando una solución de MnO_4^- se adicione a ácido sulfuroso.



23 Ion tetrationato, $O_3S(S_2)SO_3^{2-}$



24 Ion pentationato, $O_3S(S_3)SO_3^{2-}$

15.6 Óxidos metálicos

Puntos clave: Los óxidos metálicos incluyen los óxidos básicos, con un número de coordinación para el oxígeno alto, que se forman con la mayoría de los iones M^+ y M^{2+}. Los óxidos metálicos en estados de oxidación intermedios a menudo tienen estructuras más complejas y son anfóteros. Los peróxidos y superóxidos metálicos se forman entre el O_2 y los metales alcalinos y alcalinotérreos. Las uniones terminales E=O y los puentes E—O—E son comunes con los no metales y con metales en estados de oxidación altos.

La molécula de O_2 remueve electrones con facilidad de los metales para formar una variedad de compuestos oxigenados que contienen los aniones O^{2-} (óxido), O_2^- (superóxido) y O^{2-} (peróxido). Aun cuando estos sólidos pueden expresarse en estos términos y la existencia de O^{2-} puede racionalizarse en términos de una configuración electrónica de gas noble de capa cerrada, la formación de O^{2-} (g) a partir de O(g) es altamente endotérmica, y el ion solamente se estabiliza en el estado sólido gracias a las altas energías de red.

Los metales alcalinos y los alcalinotérreos a menudo forman peróxidos o superóxidos (sección 10.5), pero los peróxidos y los superóxidos de otros metales son raros. Entre los metales, sólo algunos de los que son nobles[2] no forman óxidos termodinámicamente estables; sin embargo, incluso si no se forma la fase de óxido en toda la red, una superficie metálica atómicamente limpia (que sólo puede prepararse al ultraalto vacío) se recubre pronto con una capa superficial de óxido cuando se expone a trazas de oxígeno.

Una importante tendencia en las propiedades químicas de los óxidos metálicos es la alta basicidad de Brønsted de los óxidos con iones metálicos de carga baja y radio grande (parámetro electrostático bajo, ξ), y la progresión a través de los óxidos anfotéricos hacia los ácidos conforme la relación carga a radio se incrementa (ξ alto). Estas tendencias se estudian en la sección 4.5.

Las tendencias estructurales en los óxidos metálicos no son tan fáciles de resumir, pero para los óxidos en los cuales el metal tiene número de oxidación de +1, +2 o +3, el óxido por lo general se ubica en un sitio de número de coordinación elevado. De esta manera, los óxidos de los iones M^{2+} suelen tener la estructura de sal gema (coordinación 6:6), los óxidos de los iones M^{3+} (de fórmula M_2O_3) a menudo tienen coordinación 6:4, y los óxidos con la fórmula MO_2 suelen tener una estructura de rutilo o de fluorita (coordinación 6: 3 y 8: 4, respectivamente). En el otro extremo, los compuestos de MO_4 son moleculares: el compuesto tetraédrico tetróxido de osmio, OsO_4, es un ejemplo. Las estructuras de los óxidos con metales en estados de oxidación altos y

[2] Los metales nobles son muy resistentes a la oxidación y a la corrosión, e incluyen a la plata, el oro, el platino, el osmio, el rodio, el iridio y el renio.

los óxidos de elementos no metálicos tienen a menudo un carácter de enlace múltiple. Las desviaciones respecto a esas estructuras simples son comunes con metales del bloque *p*, en los que el empaquetamiento menos simétrico de los iones O^{2-} alrededor del metal suele racionalizarse en términos de la existencia de un par no compartido estereoquímicamente activo, como en el PbO (sección 13.9). Otra característica estructural común para los no metales y algunos metales en estados de oxidación altos es un átomo de oxígeno puente, como en E—O—E, en estructuras angulares y lineales.

15.7 Sulfuros, selenuros, telururos y polonuros metálicos

El azufre, el selenio y el telurio forman compuestos con muchos metales. El azufre forma sulfuros que contienen el ion S^{2-}, disulfuros que contienen S_2^{2-}, y complejos sulfuros. El selenio y el telurio forman selenuros y telururos por reacción directa con muchos elementos.

(a) Sulfuros

Punto clave: Los iones sulfuro monoatómicos y poliatómicos se conocen como aniones discretos y como ligantes.

Muchos metales se presentan de manera natural como sus sulfuros minerales. Las menas se someten a un tostado en el aire para formar el óxido o el sulfato soluble en agua, del cual se extraen los metales. Los sulfuros pueden prepararse en el laboratorio o en la industria por diversas rutas: combinación directa de los elementos, reducción de un sulfato, precipitación de un sulfuro insoluble a partir de una solución mediante adición de H_2S, etc.

$$Fe(s) + S(s) \rightarrow FeS(s)$$

$$MgSO_4(s) + 4\,C(s) \rightarrow MgS(s) + 4\,CO(g)$$

$$M^{2+}(ac) + H_2S(g) \rightarrow MS(s) + 2\,H^+(ac)$$

Las solubilidades de los sulfuros metálicos varían de manera considerable. Los sulfuros de los grupos 1 y 2 son solubles, mientras que los elementos pesados de los grupos 11 y 12 se encuentran entre los compuestos menos solubles que se conozcan. Esta gran variación permite que la separación selectiva de los metales tenga lugar en base en las solubilidades de sus sulfuros.

Los sulfuros del grupo 1, M_2S, adoptan la estructura tipo de antifluorita (sección 3.9); los elementos del grupo 2 y algunos de los elementos del bloque *f* forman monosulfuros, MS, con una estructura tipo de sal gema, los metales del primer renglón del bloque *d* forman monosulfuros con la estructura tipo del NiAs, y los elementos más pesados tienden más a la covalencia y adoptan una estructura tipo de blenda en capas. Los metales *d* forman disulfuros que tienen una estructura en capas o que contienen iones S_2^{2-} discretos. Dichos compuestos se analizan con todo detalle en el capítulo 18.

(b) Selenuros, telururos y polonuros

Puntos clave: Los selenuros y telururos se oxidan con facilidad, en tanto que los polonuros son estables a la oxidación.

Los selenuros y los telururos son las fuentes naturales más comunes de estos elementos. Los selenuros, telururos y polonuros de los grupos 1 y 2 se preparan por interacción directa de los elementos en amoniaco líquido; son sólidos solubles en agua que se oxidan con rapidez en el aire para dar los elementos con excepción de los polonuros, que se encuentran entre los compuestos más estables de este elemento. Los selenuros y telururos de Li, Na y K adoptan la estructura tipo de antifluorita, en tanto que los de los elementos más pesados adoptan la estructura tipo de sal gema. Los selenuros, telururos y polonuros de los metales *d* también se preparan por interacción directa entre los elementos y no son estoiquiométricos. Dos ejemplos son el $Ti_{\approx 2}Se$ y el $Ti_{\approx 3}Se$.

Compuestos cíclicos y clusters

El azufre forma cadenas, anillos y clusters que contienen enlaces S—S y S—N. El selenio y el telurio también forman cadenas y anillos poliméricos que contienen enlaces Se—Se y Te—Te.

15.8 Polianiones

Puntos clave: El azufre forma polianiones con hasta seis átomos de azufre, los poliselenuros forman cadenas y anillos, y los politelururos forman cadenas y estructuras bicíclicas.

Se han caracterizado muchos polisulfuros de elementos electropositivos, todos los cuales contienen los iones S_n^{2-} donde $n = 2$–6, como en (**25**), (**26**) y (**27**). Ejemplos típicos son Na_2S_2, BaS_2, Na_4S_4, K_2S_4 y Cs_2S_6. Estas sustancias pueden prepararse si se calientan cantidades estequiométricas de azufre y el elemento en un tubo sellado.

Los polisulfuros también pueden actuar como ligantes. Un ejemplo es $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ (**28**), que se forma a partir de polisulfuro de amonio y MoO_4^{2-}; éste contiene ligantes S_2^{2-} enlazados de costado. Los polisulfuros más grandes se enlazan a átomos metálicos formando anillos quelados, como en el $[MoS(S_4)_2]^{2-}$, que contiene ligantes S_4 quelantes.

El número de poliselenuros y politelururos caracterizados es más extenso que para los polisulfuros. Desde el punto de vista estructural, los aniones más pequeños se parecen a los polisulfuros. Las estructuras de los más grandes poseen mayor complejidad y dependen en cierta medida de la naturaleza del catión. Los poliselenuros hasta Se_9^{2-} son cadenas, pero las moléculas más grandes forman anillos, como Se_{11}^{2-}, que tiene un átomo de Se en el centro de dos anillos de seis miembros en un arreglo plano cuadrado (**29**). Los politelururos son estructuralmente más complejos y hay mayor aparición de arreglos bicíclicos como Te_7^{2-} (**30**) y Te_8^{2-} (**31**). Se conocen complejos de metales *d* de poliselenuros y politelururos más grandes, como el $[Ti(Cp)_2Se_5]$ (**32**). Parece que en los polisulfuros, los poliselenuros y los politelururos la densidad electrónica se concentra en los extremos de la cadena E_n^{2-}, lo que explica la coordinación a través de los átomos terminales, como se muestra en (**33**).

15.9 Policationes

Punto clave: Los cationes poliatómicos de S y Se pueden producirse por la acción de agentes oxidantes suaves sobre los elementos en medios ácidos fuertes.

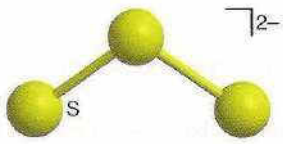
Se han preparado muchos compuestos catiónicos en forma de cadenas, anillos y clusters de los elementos del bloque *p*. La mayoría de ellos contiene azufre, selenio o telurio. Como estos cationes son agentes oxidantes y ácidos de Lewis, las condiciones preparativas son muy distintas de las utilizadas para sintetizar los polianiones altamente reductores. Por ejemplo, S_8 es oxidado por el AsF_5 en dióxido de azufre líquido para dar el ion S_8^{2+}:

$$S_8 + 2\ AsF_5 \xrightarrow{SO_2} [S_8][AsF_6]_2 + AsF_3$$

Se usa un disolvente ácido fuerte, como el ácido fluorosulfúrico, y el compuesto de peróxido fuertemente oxidante FO_2SOOSO_2F (es decir, $S_2O_6F_2$) oxida el Se a Se_4^{2+}:

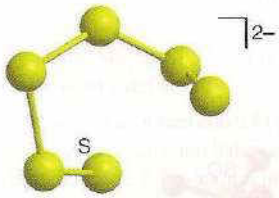
$$4\ Se + S_2O_6F_2 \xrightarrow{HSO_3F} [Se_4][SO_3F]_2$$

El ion S_4^{2+} tiene una estructura plana cuadrada (**34**). En el modelo de orbitales moleculares, este catión tiene una configuración de capa cerrada en la cual los seis electrones llenan los orbitales a_{2u} y e_g, dejando vacante el b_{2u}, de antienlace y de mayor energía. En contraste, la mayoría de los sistemas de anillos más grandes pueden entenderse en términos de enlaces localizados 2*c*,2*e*. Para estos anillos más grandes, la remoción de dos electrones origina la formación de un enlace 2*c*,2*e* adicional, preservando así el conteo electrónico local sobre cada elemento. Este

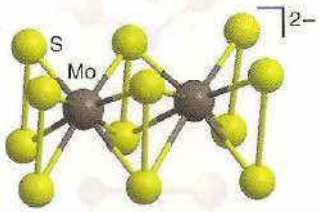


25 S_3^{2-}

26 S_4^{2-}

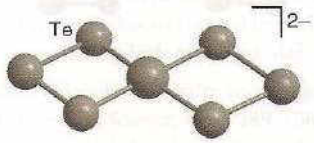


27 S_6^{2-}

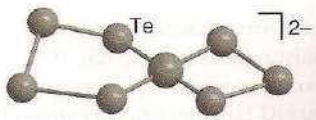


28 $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$

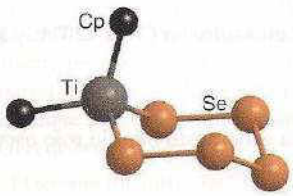
29 Se_{11}^{2-}



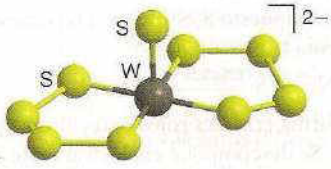
30 Te_7^{2-}



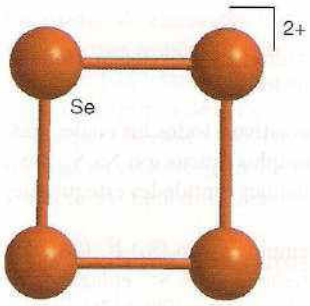
31 Te_8^{2-}



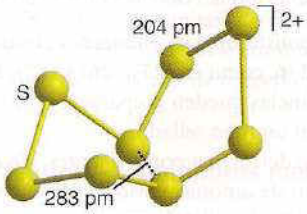
32 $[Ti(Cp)_2Se_5]$



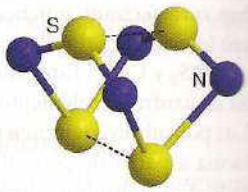
33 $[WS(S_4)_2]^{2-}$



34 Se_4^{2+}



35 S_8^{2+}

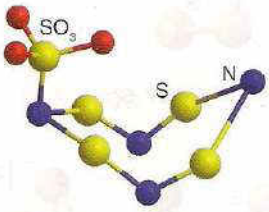


36 S_4N_4

cambio se puede apreciar fácilmente para la oxidación de S_8 a S_8^{2+} (**35**). La determinación de la estructura de rayos X de un monocristal muestra que los enlaces transanulares en S_8^{2+} son largos comparados con los otros enlaces. Los enlaces transanulares largos son comunes en este tipo de compuestos.

15.10 Compuestos de azufre-nitrógeno

Puntos clave: Dentro de los compuestos heterocíclicos y clusters neutros de los elementos del bloque *p* se encuentran el P_4S_{10} y el S_4N_4 cíclico. El diazufredinitruro se transforma en un polímero, $(SN)_n$, que es superconductor a temperaturas muy bajas.

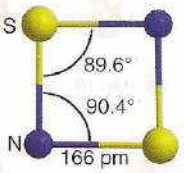


37 $S_4N_4SO_3$

Los compuestos de azufre-nitrógeno tienen estructuras que pueden relacionarse con los policationes analizados antes. El más antiguo conocido y el más fácil de preparar es el tetraazufretetranitruro de color amarillo-naranja pálido, S_4N_4 (**36**), que se forma al hacer pasar amoniaco a través de una solución de SCl_2:

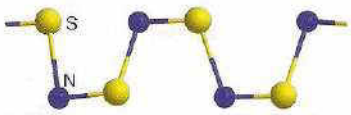
$$6\,SCl_2(l) + 16\,NH_3(g) \rightarrow S_4N_4(s) + 2\,S_8(s) + 14\,NH_4Cl(sol)$$

El tetraazufretetranitruro es endoérgico ($\Delta_f G^\circ = +536$ kJ mol^{-1}) y puede descomponerse de manera explosiva. La molécula es un anillo de ocho miembros con los cuatro átomos de N en un plano puenteados por átomos de S que se proyectan hacia arriba y hacia abajo del plano. La distancia S—S corta (258 pm) sugiere que hay una interacción débil entre pares de los átomos de S. Los ácidos de Lewis como BF_3, SbF_5 y SO_3 forman complejos 1:1 con uno de los átomos de N, y en el proceso el anillo S_4N_4 se traspone (**37**).



38 S_2N_2

El diazufredinitruro, S_2N_2 (**38**), se forma (junto con Ag_2S y N_2) cuando se pasa vapor de S_4N_4 sobre lana de plata caliente. Es aún más sensible que su precursor y explota por arriba de la temperatura ambiente. Cuando se le deja a 0° C durante varios días, el diazufredinitruro se transforma en un polímero color bronce de composición $(SN)_n$ (**39**), el cual es mucho más estable que su precursor, no explotando sino hasta los 240° C. Las cadenas tienen una forma de zigzag y el compuesto exhibe conductividad metálica a lo largo del eje de la cadena. El polímero es superconductor por debajo de 0.3 K. El descubrimiento de esta superconductividad fue importante porque representó el primer ejemplo de un superconductor que no tiene constituyentes metálicos. Se han sintetizado derivados halogenados que tienen incluso conductividad más alta. Por ejemplo, la bromación parcial de $(SN)_x$ produce cristales sencillos de color azul marino de $(SNBr_{0.4})_x$, los cuales exhiben a temperatura ambiente una conductividad en un orden de magnitud mayor que la del $(SN)_x$. El tratamiento de S_4N_4 con ICl, IBr e I_2 produce polímeros no estequiométricos, altamente conductores, con conductividades mayores por 16 órdenes de magnitud que la del $(SN)_x$.



39 $(SN)_n$

El compuesto S_4N_2 puede prepararse si se calienta S_4N_4 con azufre en CS_2 a 120° C y se incrementa la presión:

$$S_4N_4 + 4\,S \xrightarrow{CS_2/120^\circ C} 2\,S_4N_2$$

Éste forma cristales rojos parecidos a agujas que funden para generar un líquido rojo oscuro a 25° C. Se descompone explosivamente a 100° C.

LECTURAS ADICIONALES

R.B. King, *Inorganic chemistry of the main group elements*. Wiley (1994).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998). Un estudio de química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

R. B. King (ed.), *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Wiley (2005).

N. Saunders, *Oxygen and the elements of group 16*. Heinemann (2003).

P. Ball, *H_2O: a biography of water*. Phoenix (2004). Una entretenida mirada a la química y la física del agua.

R. Steudel, *Elemental sulphur and sulfur-rich compounds*. Springer-Verlag (2003).

N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann (1997).

EJERCICIOS

15.1 Establezca si los siguientes óxidos son ácidos, básicos, neutros o anfotéricos: CO_2, P_2O_5, SO_3, MgO, K_2O, CO.

15.2 (a) Use potenciales estándar (*Apendice 3*) para calcular el potencial estándar de la desproporción de H_2O_2 en solución ácida. (b) ¿Es el Cr^{2+} un probable catalizador para la desproporción del H_2O_2? (c) Dado el diagrama de Latimer

$$O_2 \xrightarrow{-0.13} HO_2^- \xrightarrow{1.51} H_2O_2$$

en solución ácida, calcule $\Delta_r G^\circ$ para la desproporción del superóxido de hidrógeno (HO_2^- en O_2 y H_2O_2, y compare el resultado con su valor para la desproporción del H_2O_2.

15.3 ¿Qué enlace de hidrógeno sería más fuerte: S—H···O o O—H···S?

15.4 ¿Cuál de los disolventes, etilendiamina (que es básica y reductora) o SO_2 (que es ácido y oxidante) podría no reaccionar con: (a) Na_2S_4, (b) K_2Te_3?

15.5 Clasifique las siguientes especies desde el agente reductor más fuerte al agente oxidante más fuerte: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $O_3SO_2SO_3^{2-}$.

15.6 (a) Dé la fórmula para el Te(VI) en solución acuosa ácida y contrástela con la fórmula para S(VI). (b) Ofrezca una explicación posible de esta diferencia.

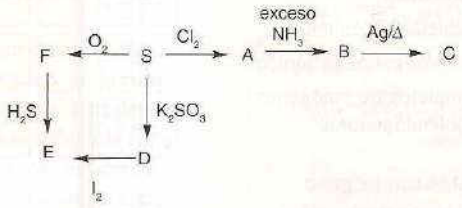
15.7 Use los datos de potenciales estándar del *Apéndice* 3 para predecir qué oxoaniones del azufre se desproporcionarán en condiciones ácidas.

15.8 Haga una predicción respecto a si cualquiera de los siguientes productos será reducido por iones tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, en condiciones ácidas: VO^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{1}, Co^{3+}.

15.9 El SF_4 reacciona con BF_3 para formar $[SF_3][BF_4]$. Use la teoría de RPECV para predecir las formas del catión y del anión.

15.10 0.70 g de fluoruro de tetrametilamonio reaccionan con 0.81 g de SF_4 para formar un producto iónico. (a) Escriba la ecuación balanceada para la reacción y (b) dibuje la estructura del anión. (c) ¿Cuántas líneas se observarían en el espectro de RMN de ^{19}F del anión?

15.11 Identifique los compuestos con azufre A, B, C, D, E y F.



PROBLEMAS

15.1 Las distancias de enlace en O_2, O_2^+, y O_2^{2-} son 121, 112 y 149 pm, respectivamente. Describa el enlace en esas moléculas en términos de la teoría de orbitales moleculares y use esta descripción para racionalizar las diferencias en las distancias de enlaces.

15.2 Corrija cualquier imprecisión en las siguientes afirmaciones y, después de la corrección, dé ejemplos para ilustrar cada afirmación. (a) Los elementos ubicados en la parte media del grupo 16 son más fáciles de oxidar al número de oxidación del grupo que los miembros más ligeros y los más pesados. (b) En su estado basal, el O_2 es un triplete y experimenta ataque electrofílico de Diels-Alder sobre dienos. (c) La difusión del ozono de la estratosfera en la troposfera representa un grave problema ambiental.

15.3 Escriba una descripción comparativa de las propiedades de los ácidos sulfúrico, selénico y telúrico.

15.4 Se reportó un estudio mecanístico de la reacción entre la cloramina y el sulfito (B.S. Yiin, D.M. Walter y D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 3 435). Resuma la ley de la rapidez observada y el mecanismo propuesto. Si acepta el mecanismo propuesto, ¿por qué deberían el $SO_2(OH)^-$ y el HSO_3^- exhibir rapideces de reacción distintas? Explique por qué no fue posible distinguir la reactividad del $SO_2(OH)$ de la del HSO_3^-.

15.5 El tetrametiltelurio, $Te(CH_3)_4$, se preparó en 1989 (R.W. Gedrige, D.C. Harris, K.R. Higa y R. Nissan, *Organometallics*, 1989, **8**, 2 817) y su síntesis fue seguida pronto por la preparación del compuesto hexametilado (L. Ahmed y J. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7 411). Explique por qué estos compuestos son tan inusuales, plantee ecuaciones para sus síntesis y especule por qué estos procedimientos sintéticos fueron exitosos. En relación con el punto anterior, especule por qué la reacción de TeF_4 con metilitio no produce tetrametiltelurio.

15.6 El enlace en el ion plano cuadrado Se_4^{2+} se describe en la sección 15.9. Explore con mayor detalle esta propuesta mediante cálculos con el programa de cómputo de su elección, sobre Se_4^{2+} con distancias de enlace S—S de 200 pm (se recomienda el azufre porque sus parámetros semiempiricos son más confiables que los de Se). Del resultado: (a) dibuje el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares, (b) asigne la simetría de cada nivel, y (c) esboce el orbital molecular de máxima energía. ¿Se predice una molécula de capa cerrada?

15.7 Se ha investigado la naturaleza del ciclo del azufre en tiempos antiguos (J. Farquhar, H. Bao y M. Thiemen, *Science*, 2000, **289**, 756). ¿Cuáles son los tres factores que influyen en el ciclo diario moderno? ¿Cuándo establecieron los autores que había ocurrido un cambio significativo en el ciclo y cómo se explican las diferencias entre los ciclos antiguo y moderno?

15.8 H. Keppler ha investigado la concentración de azufre en el magma volcánico (*Science*, 1999, **284**, 1 652). ¿En qué formas es expelido el azufre de los volcanes? ¿Qué concentración de azufre se encontró en el magma expulsado por el monte Pinatubo en 1991? Discuta si esta concentración era la que se esperaba y cómo se explicaron las desviaciones del valor esperado.

16 Los elementos del grupo 17

Los elementos

16.1 Presencia en la naturaleza, obtención y usos

16.2 Tendencias en las propiedades

16.3 Seudohalógenos

Interhalógenos

16.4 Propiedades físicas y estructuras

16.5 Propiedades químicas

16.6 Interhalógenos catiónicos

16.7 Complejos de halógenos y polihalogenuros

Compuestos con oxígeno

16.8 Óxidos de halógenos

16.9 Oxoácidos y oxoaniones

16.10 Aspectos termodinámicos de las reacciones redox

16.11 Tendencias en las rapideces de las reacciones redox

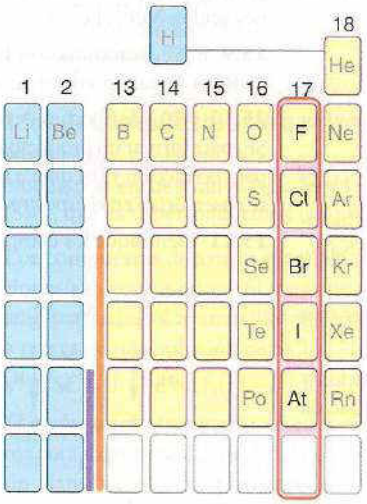
16.12 Propiedades redox de los *estados de oxidación de* los halógenos

Fluorocarbonos

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS



Conforme estudiemos a los elementos del penúltimo grupo del bloque *p*, se verá la gran utilidad que tienen muchos de los temas que fueron desarrollados en forma sistemática en los análisis de los otros grupos. Por ejemplo, se observará que se puede utilizar el modelo RPECV para predecir las formas de las diferentes moléculas que forman los halógenos ya sea entre sí, con el oxígeno o con los gases nobles. Así como se vio con los elementos de los grupos 15 y 16, veremos que los oxoaniones de los halógenos son agentes oxidantes que a menudo reaccionan mediante transferencia de átomos. También veremos que los halógenos tienen una gran cantidad de posibles estados de oxidación, que existe una relación muy útil entre el número de oxidación del átomo central y las rapideces de las reacciones redox, y que las rapideces de reacción de los dihalógenos son generalmente rápidas.

Los elementos del grupo 17, flúor, cloro, bromo, yodo y ástato, son conocidos como **halógenos**, del término griego para "formador de sal" y se encuentran entre los elementos no metálicos más reactivos. El flúor y el cloro son gases venenosos, el bromo es un tóxico líquido volátil y el yodo es un sólido que sublima. Las propiedades químicas de los halógenos son muy variadas y se ha hecho referencia a sus compuestos en numerosas ocasiones. En este capítulo se destacan sus aspectos sistemáticos y se estudia la formación de compuestos interhalogenados y los que forma *con oxígeno*.

Los elementos

Puntos clave: Con excepción del flúor y del ástato, altamente radiactivo, los números de oxidación que pueden tener los halógenos van desde −1 hasta +7; el pequeño y muy electronegativo átomo de flúor es efectivo para oxidar a muchos elementos a estados de oxidación superiores.

Las propiedades atómicas de los halógenos se resumen en la tabla 16.1 y todos tienen una configuración electrónica ns^2np^5. Entre los aspectos a destacar se encuentran los elevados valores para sus energías de ionización, sus electronegatividades y sus afinidades electrónicas. Los halógenos tienen afinidades electrónicas altas debido a que el electrón entrante puede ocupar un orbital de una capa de valencia incompleta y con ello experimentar una intensa atracción nuclear: cabe recordar que Z_{ef} aumenta progresivamente hacia la derecha de un periodo (sección 1.7). Como consecuencia de las altas electronegatividades y de la abundancia en la naturaleza de los halógenos más ligeros, los compuestos halogenados son importantes en prácticamente todas las áreas de la química y sus propiedades se destacan a lo largo de todo este texto.

Como sucede con los otros grupos del bloque *p*, el primer elemento de cada grupo tiene propiedades distintas de aquellas de sus congéneres más pesados. Esta anomalía es mucho me-

Tabla 16.1 Selección de propiedades de los elementos

	F	Cl	Br	I	At
Radio covalente/pm	72	99	114	133	140
Radio iónico/pm	117	167	182	206	
Primera energía de ionización/(kJ mol^{-1})	1680	1250	1140	1008	
Punto de fusión/°C	−220	−101	−7.2	114	302
Punto de ebullición/°C	−188	−34.7	58.8	184	
Electronegatividad de Pauling	4.0	3.0	2.8	2.5	2.2
Afinidad electrónica*/(kJ mol^{-1})	334	355	325	295	270
$\frac{1}{2}X_2 + e^- \rightarrow X^-$ $E^\ominus$/V	2.87	1.36	1.07	0.54	

nos notoria en el caso de los halógenos: la diferencia más evidente en el grupo es el hecho de que el flúor tenga una afinidad electrónica menor que la del cloro. Aunque intuitivamente se puede pensar que esto se halla en contradicción con la alta electronegatividad del flúor, es sólo una consecuencia de la gran repulsión que existe entre los electrones que están en el átomo de F, mucho más pequeño y compacto que el de Cl. A esta repulsión electrón-electrón también se atribuye la debilidad del enlace F—F en el F_2; sin embargo, a pesar de esta diferencia en la afinidad electrónica, las entalpías de formación de los fluoruros metálicos son, por lo general, mucho mayores que las de los cloruros metálicos. La explicación a este hecho es que la baja afinidad electrónica del flúor es contrarrestada por las altas entalpías de red de los compuestos iónicos que contienen al pequeño ion F^- (figura 16.1) y por las energías de los enlaces de las especies covalentes (por ejemplo, los fluoruros de los metales en estados de oxidación altos).

Como el flúor es el más electronegativo de todos los elementos, no se encuentra nunca en un estado de oxidación positivo (excepto en la especie transitoria F_2^+, en fase gaseosa). Con la posible excepción del ástato, los demás halógenos presentan números de oxidación que van desde −1 hasta +7. La escasa información que existe acerca de la química del ástato se debe a la falta de isótopos estables y a la relativamente corta vida media (8.3 h) del isótopo más estable; las soluciones de ástato son extremadamente radiactivas y sólo pueden estudiarse cuando están muy diluidas. Al parecer, el ástato puede existir como el anión At^- y formando oxoaniones de At(I) y At(III), pero no hay ninguna evidencia de la existencia de At(VIII).

En fase gaseosa, todos los elementos del grupo 17 pueden formar radicales mediante disociaciones térmicas o fotoquímicas. Estos radicales participan en reacciones en cadena, como:

$$X_2 \xrightarrow{\Delta/h\nu} X\cdot + X\cdot$$

$$H_2 + X\cdot \rightarrow HX + H\cdot$$

$$H\cdot + X_2 \rightarrow HX + X\cdot$$

16.1 Presencia en la naturaleza, obtención y usos

Puntos clave: El flúor, el cloro y el bromo se preparan por la oxidación electroquímica de sales de halogenuro; el cloro se utiliza para oxidar al Br^- y al I^- al dihalógeno correspondiente.

El flúor es un gas reactivo de color amarillo claro que reacciona con la mayoría de las moléculas orgánicas e inorgánicas y con los gases nobles, como el kriptón, el xenón y el radón (sección 17.8). Como reacciona con la mayoría de los materiales, resulta muy difícil de almacenar y manipular; sin embargo, puede ser almacenado en recipientes de acero o de metal monel (una aleación de níquel con cobre), ya que con estas aleaciones forma una superficie pasivada de fluoruros metálicos. El cloro es un gas verde amarillento y tóxico, mientras que el bromo es el único elemento no metálico líquido; es tóxico, volátil y de color rojo oscuro. A su vez, el yodo es un sólido morado grisáceo que sublima y forma vapores de color violeta, color que persiste cuando se disuelve en disolventes no polares como el CCl_4, aunque si se le disuelve en disolventes polares, genera soluciones de color café rojizo, lo que indica la presencia de iones poliyoduro como el I_3^- (sección 16.7).

Los halógenos son tan reactivos que sólo se pueden encontrar en la naturaleza formando compuestos. Aunque por lo general se encuentran como halogenuros, el yodo, el elemento más

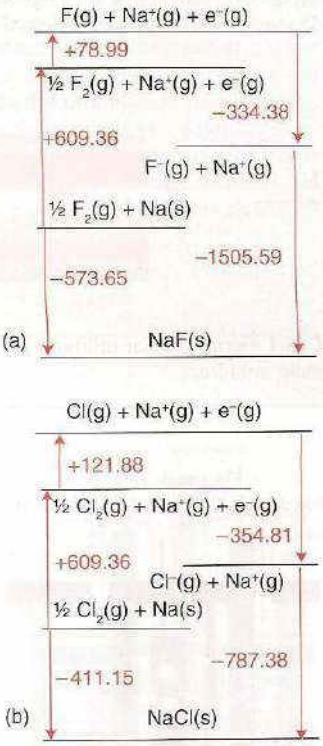


Figura 16.1 Ciclos termoquímicos para la formación de: (a) fluoruro de sodio y (b) cloruro de sodio. Todos los valores están en kJ mol^{-1}.

Cuadro 16.1 Preparación de halogenuros metálicos anhidros

Debido a que los halogenuros anhidros se utilizan mucho como materia prima en síntesis inorgánica, tanto su preparación como la eliminación del agua de los halogenuros comerciales tienen gran importancia práctica. Los principales métodos de síntesis implican la reacción directa entre un metal y un halógeno o la reacción de compuestos halogenados con metales u óxidos metálicos.

En la figura B16.1 se muestra un ejemplo de una reacción directa en la que el halógeno gaseoso reacciona con el metal contenido en un tubo caliente. Si el halogenuro es volátil a la temperatura de la reacción, se sublimará y llegará a la salida del tubo.

C16.1 Horno tubular utilizado para la síntesis de bromuro de galio anhidro.

Algunas veces, resulta ventajoso utilizar compuestos halogenados para la síntesis de un halogenuro metálico. Por ejemplo, la reacción de ZrO_2 con vapor de CCl_4 en un tubo caliente es un buen método para preparar $ZrCl_4$. La formación de un enlace C=O en el fosgeno que se forma, $COCl_2$, contribuye a la energía libre de Gibbs de esta reacción:

$$ZrO_2(s) + 2\ CCl_4(g) \rightarrow ZrCl_4(s) + 2\ COCl_2(g)$$

A menudo, pueden prepararse halogenuros anhidros si se remueve el agua de los cloruros metálicos hidratados. Sin embargo, el calentamiento de la muestra sometiéndola a una corriente de gas seco usualmente no es un método satisfactorio para metales con una relación de carga-radio alta, debido a que puede entrar en competencia una hidrólisis significativa y conllevar a la formación del óxido o del oxohalogenuro:

$$2\ CrCl_3 \cdot 6H_2O(s) \rightarrow Cr_2O_3(s) + 6\ HCl(g) + 9\ H_2O(g)$$

Esta hidrólisis podrá ser evitada si se lleva a cabo la deshidratación en un tubo caliente y con una corriente del halogenuro de hidrógeno correspondiente, o mediante la deshidratación con cloruro de tionilo (p.f. 79°C), que produce el cloruro anhidro deseado y HCl y SO_2 como subproductos:

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O(s) + 6\ SOCl_2(l) \rightarrow FeCl_3(s) + 6\ SO_2(g) + 12\ HCl(g)$$

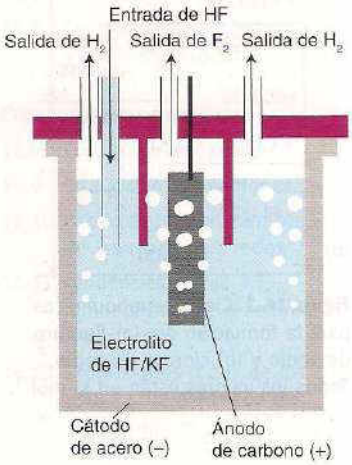


Figura 16.2 Esquema de una celda electrolítica para la producción del flúor a partir de KF disuelto en HF líquido.

fácil de oxidar, también se puede encontrar formando los yodatos de sodio o de potasio, $NaIO_3$ y KIO_3, respectivamente, en depósitos de nitratos de metales alcalinos. Debido a que muchos cloruros, bromuros y yoduros son solubles, estos aniones también se encuentran en los océanos y en las salmueras. La principal fuente de flúor es el fluoruro de calcio, que tiene muy poca solubilidad en agua y se encuentra frecuentemente en depósitos sedimentarios (como fluorita, CaF_2); el cloro se encuentra en la naturaleza como cloruro de sodio en la sal gema, y el yodo se acumula en las algas marinas, de las cuales se puede extraer (cuadro 16.1).

Los dihalógenos (excepto en el caso del radiactivo At_2) se producen comúnmente en gran escala y la producción de cloro es la mayor, seguida por la del flúor. El método más utilizado de producción de los elementos es la electrólisis de los halogenuros (sección 5.17). El hecho de que los potenciales estándar sean muy positivos $E^\circ(F2,F^-) = +2.87$ V y $E^\circ(Cl2,Cl^-) = +1.36$ V indica que la oxidación de los iones F^- y Cl^- requiere de un agente oxidante muy fuerte. Comercialmente, sólo es posible la oxidación electrolítica. En el caso del flúor, no se puede utilizar un electrolito acuoso porque el agua se oxida a un potencial mucho más bajo (+1.23 V) y, en esas condiciones, cualquier cantidad de flúor producida reaccionaría rápidamente con el agua. La producción del flúor elemental se lleva a cabo mediante la electrólisis de una mezcla 1:2 de KF fundido y HF en una celda como la que se muestra en la figura 16.2

La mayoría del cloro comercial se produce por la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio en una *celda cloroalcalina* (figura 16.3). Las semirreacciones son:

Semirreacción del ánodo: $2\ Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

Semirreacción del cátodo: $2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$

La oxidación del agua en el ánodo se evita si se utiliza como electrodo una sustancia que tenga un sobrepotencial más alto para el desprendimiento de O_2 que para el de Cl_2. El mejor ánodo parece ser RuO_2 (sección 18.8). Este proceso es la base de la industria cloroalcalina, en la que se produce hidróxido de sodio en escala masiva (ver cuadro 10.2):

$$2\ NaCl(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(ac) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

El bromo se obtiene a partir de la oxidación de los iones Br^- encontrados en el agua de mar. Se emplea un proceso similar para recuperar al yodo de ciertas salmueras naturales que son ricas en I^-. En ambos procesos se utiliza el cloro, que es un halógeno muy oxidante, para así obtener Br_2 y I_2 que se separan de la solución por medio de una corriente de aire:

$$Cl_2(g) + 2\ X^-(ac) \xrightarrow{aire} 2\ Cl^-(ac) + X_2(g) \qquad (X = Br \text{ o } I)$$

Cuadro 16.2 Fluoración del agua y salud dental

En la primera mitad del siglo xx era muy común que la mayoría de las personas del mundo desarrollado sufrieran pérdidas de piezas dentales. En 1901, F.S. McKay, un dentista de Colorado, notó que muchos de sus pacientes tenían manchas color café en el esmalte dental. Como también observó que estos pacientes eran menos propensos a perder piezas dentales, sospechó que había algo en el suministro local del agua que era responsable por ello; sin embargo, no fue sino hasta después de 1930, cuando la ciencia analítica había avanzado, que la sospecha de McKay fue confirmada gracias a la identificación de altos niveles (12 ppm) de iones fluoruro en el suministro local de agua.

Los estudios confirmaron que existía una relación inversa entre la aparición de las manchas de color café en los dientes (*fluorosis*) y la aparición de caries dental; así, se encontró que los iones fluoruro en concentraciones menores a 1 ppm eran suficientes para disminuir la formación de caries dental sin causar fluorosis. Estos descubrimientos conllevaron a propagar la fluoración del agua potable en el mundo occidental, lo que a su vez contribuyó a reducir la cantidad de pérdidas de piezas dentales en todos los sectores de la población. También se han añadido fluoruros a las pastas y enjuagues bucales e incluso a la sal de mesa.

Las investigaciones realizadas señalan que los fluoruros previenen la caries dental porque evitan la desmineralización e inhiben la actividad bacterial de la placa dental. El esmalte y la dentina son sustancias compuestas por hidroxiapatita, que es fosfato de calcio. Los ácidos presentes en la comida o producidos por la actividad bacteriana en la descomposición de la comida disuelven la hidroxiapatita, mientras que los iones fluoruro forman fluoroapatita con el esmalte dental, que es menos soluble en los ácidos que la hidroxiapatita; además, cuando las bacterias toman los iones fluoruro del medio, éstos interrumpen la actividad enzimática y reducen la producción de ácidos.

La fluoración de los suministros públicos de agua es controversial. Aquellos que se oponen declaran que la fluoración del agua aumenta el riesgo de cáncer, el síndrome de Down y enfermedades cardiacas, aunque a la fecha no se ha podido comprobar nada de esto. También alegan que la fluoración general infringe las libertades y derechos civiles y que aún no se saben las repercusiones que a largo plazo puedan tener los altos niveles de fluoruro en los hábitats de los ríos.

A algunos suministros de agua y a algunas pastas de dientes se les añade flúor en forma de iones F^- para prevenir la pérdida de piezas dentales (cuadro 16.2). El flúor también se usa como UF_6 en las plantas nucleares para separar los isótopos de uranio, el fluoruro de hidrógeno se emplea para grabar vidrios y como un disolvente no acuoso, y el cloro se utiliza ampliamente en la industria para producir hidrocarburos clorados y en aplicaciones en las que se necesita un agente oxidante fuerte y efectivo, como en los desinfectantes y blanqueadores. Sin embargo, estas aplicaciones han sido disminuidas debido a que algunos compuestos orgánicos con cloro son carcinogénicos, mientras que los clorofluorocarbonos (CFC) están implicados en la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera (cuadro 16.3). Los hidrofluorocarbonos (HFC) han reemplazado a los CFC en aplicaciones de refrigeración y en sistemas de aire acondicionado. Los halogenuros de plata son sensibles a la luz, y por esta razón los bromuros y los yoduros se utilizan en las fotografías en blanco y negro. El yodo es un elemento esencial cuya deficiencia causa bocio, una enfermedad que provoca el crecimiento excesivo de la glándula tiroides. Por esta razón, se añaden pequeñas cantidades de yodo a la sal de mesa.

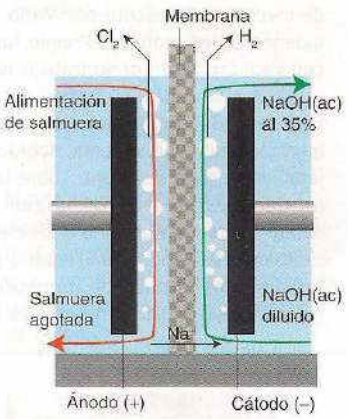


Figura 16.3 Diagrama de la celda cloroalcalina que utiliza una membrana intercambiadora de cationes. Esta membrana tiene una gran permeabilidad para los iones Na^+ y una baja permeabilidad para los iones OH^- y Cl^-.

Ejemplo 16.1 Análisis de la recuperación de Br_2 de la salmuera

Escriba la reacción química balanceada y el potencial químico de la reacción que se lleva a cabo comercialmente para la conversión de Br^- presente en la salmuera en Br_2. Demuestre que, desde el punto termodinámico, el bromuro puede ser oxidado a Br_2 por el O_2 y sugiera una razón por la cual no se utiliza O_2 para este fin.

Respuesta El cloro se usa para oxidar al Br^-:

$$Cl_2(g) + 2\ Br^-(ac) \rightarrow 2\ Cl^-(ac) + Br_2(g) \qquad E^\circ = +0.26\ V$$

y el Br_2 volátil que se forma se elimina con una mezcla de vapor–aire. El oxígeno podría, desde el punto de vista termodinámico, llevar a cabo la misma reacción en solución ácida:

$$O_2(g) + 4\ Br^-(ac) + 4\ H^+(ac) \rightarrow 2\ H_2O(l) + 2\ Br_2(l) \qquad E^\circ = +0.16\ V$$

pero la reacción no está favorecida a pH = 7, cuando $E^\circ = -0.15$ V. Aunque la reacción resulta termodinámicamente favorable en solución ácida, es poco probable que la rapidez sea adecuada, porque las reacciones con O_2 tienen un sobrepotencial asociado de 0.6 V (sección 5.17). Incluso si la oxidación con O_2 en solución ácida estuviese cinéticamente favorecida, el proceso carecería de interés debido al costo que implicaría la acidificación de grandes cantidades de salmuera y la subsiguiente neutralización de las aguas residuales.

Autoevaluación 16.1 Una fuente de yodo es el yodato de sodio, $NaIO_3$. ¿Cuál de los agentes reductores que siguen, $SO_2(ac)$ o $Sn^{2+}(ac)$, sería más práctico desde los puntos de vista termodinámico y de costo? Los potenciales estándar se proporcionan en el *Apéndice 1*.

Cuadro 16.3 Clorofluorocarbonos y el agujero de capa de ozono

La capa de ozono se extiende desde los 10 hasta los 50 km por arriba de la superficie terrestre y juega un papel crucial al proteger a la superficie de los dañinos efectos de los rayos ultravioleta del Sol. El ozono realiza esta función al absorber la luz con longitudes de onda menores a los 300 nm, con lo cual atenúa el espectro de la luz solar que arriba a la superficie terrestre. Cuando el ozono absorbe un fotón, tiene lugar una transición a un estado electrónico excitado. La energía de excitación es suficiente como para ocasionar la ruptura de uno de los enlaces en la molécula:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

$$O_3 + O \rightarrow 2\ O_2$$

Algunas sustancias que existen de manera natural en la estratosfera, como el radical hidroxilo y el óxido nítrico, pueden catalizar esta destrucción del ozono:

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$

$$XO + O \rightarrow X + O_2$$

No obstante, el mayor interés que existe con respecto a la destrucción del ozono se centra en los átomos de Cl y Br, que catalizan la destrucción del O_3 de una manera muy eficaz. El cloro y el bromo llegan a la estratosfera en forma de moléculas orgánicas halogenadas, RHal, de las cuales se pueden desprender átomos de halógeno al fragmentarse el enlace C—X por acción de fotones del ultravioleta lejano. La capacidad de destrucción del ozono que tienen estas moléculas fue señalada en 1974 en un artículo de investigación escrito por Mario Molina y Sherwood Rowland, a quienes se les otorgó el Premio Nobel en química en 1995 (junto con Paul Crutzen) por su trabajo relacionado con el ozono.

No fue sino hasta 13 años después (en el Protocolo de Montreal de 1987) que se tomaron cartas en el asunto con una acción internacional sobre el tema, debido al descubrimiento de un "agujero" en la capa de ozono sobre la Antártida. Este acontecimiento, que fue evidencia de la gran vulnerabilidad de la capa de ozono, sorprendió incluso a los científicos que investigaban en el problema; su explicación requirió la investigación de otros eventos químicos, incluida la formación de nubes en la estratosfera polar que se presenta durante el invierno. Los cristales de hielo que se hallan en estas nubes absorben las moléculas de nitrato de cloro o de bromo, $ClONO_2$ o $BrONO_2$, que se forman cuando el ClO· o el BrO· de la estratosfera se combinan con el NO_2. Una vez en la superficie del hielo, estas moléculas reaccionan con agua:

$$H_2O + XONO_2 \rightarrow HOX + HNO_3$$

donde X = Cl o Br. También reaccionan con el HCl o el HBr coadsorbidos (estos últimos se forman por el ataque de Cl· y Br· sobre el metano que escapa de la troposfera)

$$HX + XONO_2 \rightarrow X_2 + HNO_3$$

El ácido nítrico, debido a que es muy higroscópico, penetra en los cristales de hielo, mientras que las moléculas de HOX o X_2 son liberadas durante la oscuridad del invierno polar. Durante la primavera, cuando aparece el Sol, estas moléculas se fotolizan, dando lugar a altas concentraciones de radicales que destruyen el ozono.

$$HOX \xrightarrow{h\nu} HO\cdot + X\cdot$$

$$X_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ X\cdot$$

Para que representen una amenaza a la capa de ozono, las moléculas organohalogenadas deben sobrevivir a su tránsito desde que son emitidas en la superficie terrestre. Aquellas que contienen átomos de H son mayoritariamente destruidas en la troposfera por reacción con radicales hidroxilo. Aún así, pueden representar una amenaza si se liberan en cantidades suficientes. Por ello, actualmente existen controversias respecto al uso del bromuro de metilo, CH_3Br, como un fumigante en la agricultura. La mayor amenaza para la destrucción del ozono la constituyen las moléculas que no tienen átomos de hidrógeno, los clorofluorocarbonos (CFC), que son muy utilizados en aplicaciones industriales, así como sus análogos bromados (halones), que se usan en los extintores de fuego. Estas moléculas no se destruyen en la troposfera, así que continúan su viaje hacia la estratosfera inalteradas; por ello, han recibido la mayor parte de la atención en el régimen regulatorio internacional que se estableció en 1987 y que fue enmendado en 1990 y 1992. La producción de la mayoría de los CFC y de los halones ha cesado, así que su concentración en la atmósfera ha empezado a disminuir. Los CFC tienen la problemática adicional de que también son importantes gases de invernadero.

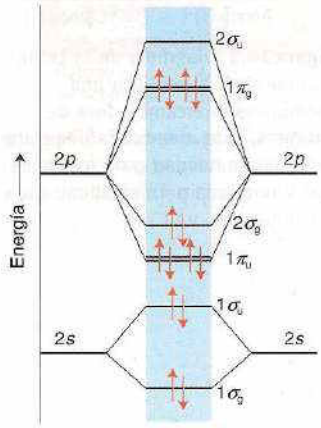


Figura 16.4 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de Cl_2, Br_2 e I_2. Para el F_2, el orden de los orbitales superiores π_u y σ_g está invertido.

16.2 Tendencias en las propiedades

Contrariamente a lo que sucede con los elementos de los otros grupos del bloque *p*, las estructuras moleculares de los halógenos son muy semejantes. Todos ellos son moléculas diatómicas y muchas de sus propiedades varían poco a lo largo del grupo.

(a) Estructura molecular y propiedades

Puntos clave: El enlace F—F es débil comparado con el Cl—Cl; en el estado sólido, las moléculas de I2 están más cerca unas de otras, más que como lo hace cualquier otro dihalógeno.

Entre las propiedades físicas más llamativas de los halógenos se encuentran sus colores. En estado gaseoso, su coloración va desde el casi incoloro F_2, pasando por el amarillo verdoso del Cl_2, el café rojizo del Br_2, hasta el violeta del I_2. El desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores refleja la disminución de la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO al descender en el grupo. En cada caso, el espectro de absorción óptica se origina, principalmente, por transiciones de un electrón de los orbitales llenos σ y π^* más altos hacia el orbital vacío de antienlace σ^* (figura 16.4).

Excepto para el F_2, el análisis de los espectros de absorción de UV proporciona los valores precisos de las energías de disociación del enlace de los dihalógenos (figura 16.5). A partir del Cl_2, la fuerza de este enlace disminuye al descender en el grupo; sin embargo, el espectro UV

Tabla 16.2 Distancias de no enlace más cortas y de enlace en los dihalógenos sólidos

Elemento	Temperatura/° C	Distancia de enlace/pm	Distancia de no enlace/pm	Relación
Cl_2	−160	198	332	1.68
Br_2	−106	227	332	1.46
I_2	−163	272	350	1.29

del F_2 es un continuo amplio que carece de estructura, debido a que la absorción de radiación está acompañada de la disociación de la molécula de F_2. La ausencia de bandas de absorción discretas hace que sea difícil estimar la energía de disociación por medio de métodos espectroscópicos, mientras que los métodos termoquímicos resultan complicados debido a la naturaleza corrosiva de este halógeno tan reactivo. Una vez solucionados los problemas de corrosión, se estimó que la entalpía de enlace F—F es menor que la del Br_2 y se vio que, por tanto, rompe con la tendencia en el grupo; sin embargo, la baja entalpía de enlace del flúor concuerda con las bajas entalpías de los enlaces sencillos de N—N, O—O y de diversas combinaciones entre N, F y O (figura 16.6). La explicación más sencilla (como sucede con la explicación de la baja afinidad electrónica del flúor) es que el enlace se debilita por la intensa repulsión entre los electrones de no enlace en la pequeña molécula de F_2. En términos de orbitales moleculares, la molécula de F_2 tiene muchos electrones en orbitales fuertemente antienlazantes.

El cloro, el bromo y el yodo cristalizan en redes de la misma simetría (figura 16.7), por lo que es posible hacer una comparación detallada de las distancias entre los átomos adyacentes enlazados y los no enlazados (tabla 16.2). La conclusión importante es que las distancias de no enlace no aumentan tan rápidamente como las distancias de enlace, lo cual sugiere la presencia de interacciones enlazantes débiles entre las moléculas, que se hacen más fuertes al pasar del Cl_2 al I_2. Esta interacción también conlleva al debilitamiento del enlace I—I en las moléculas de I_2, como lo demuestran la menor frecuencia de alargamiento del I—I y la mayor distancia de enlace I—I en estado sólido, comparadas con la fase gaseosa; además, el yodo es un semiconductor y exhibe conductividad metálica cuando se somete a presiones altas.

(b) Tendencias en la reactividad

Puntos clave: El flúor es el halógeno más oxidante, mientras que el poder oxidante de los halógenos disminuye al descender en el grupo.

El flúor, F_2, es el no metal más reactivo y el agente oxidante más fuerte entre los halógenos. La rapidez de muchas de sus reacciones con otros elementos se debe, en parte, a la baja barrera cinética asociada con el débil enlace F—F. A pesar de la estabilidad termodinámica de la mayoría de los fluoruros metálicos, el flúor se puede almacenar en contenedores metálicos (como los diseñados de níquel) debido a que un gran número de metales, al estar en contacto con el flúor gaseoso, forman una película superficial pasivante de fluoruro metálico. Por su parte, los polímeros de fluorocarbonos (como el politetrafluoroetileno, PTFE) son también materiales muy útiles para la construcción de aparatos destinados al almacenaje de flúor y compuestos de flúor oxidantes (figura 16.8), así como para las conocidas películas antiadherentes de las sartenes. Sólo pocos laboratorios tienen el equipo adecuado y el personal capacitado necesarios para llevar a cabo investigaciones que necesiten F_2 elemental.

Los potenciales estándar de los halogenuros (tabla 16.1) indican que el F_2 es un oxidante mucho más fuerte que el Cl_2, en tanto que la disminución del poder oxidante es menos pronunciada al pasar del Br_2 al I_2. Aunque la semirreacción

$$\tfrac{1}{2}X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(ac)$$

está favorecida por una afinidad electrónica alta (lo cual sugiere que el flúor debería tener un potencial de reducción menor que el del cloro), el proceso está favorecido por la pequeña entalpía de enlace del F_2 y la hidratación altamente exotérmica del pequeño ion F^- (figura 16.9). El resultado neto de estos tres factores competitivos del tamaño es que el flúor es el elemento más oxidante del grupo.

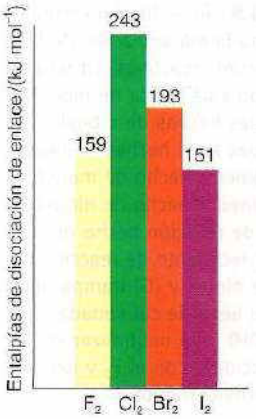


Figura 16.5 Entalpías de disociación de enlace de los halógenos (kJ mol^{-1}).

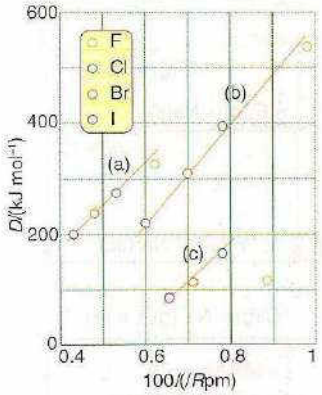


Figura 16.6 Entalpías de disociación de enlaces (a) carbono-halógeno, (b) hidrógeno-halógeno, y (c) halógeno-halógeno graficadas contra el recíproco de la distancia de enlace.

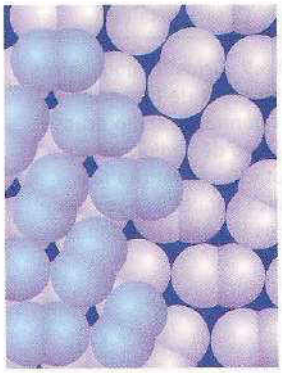


Figura 16.7 En estado sólido, el cloro, el bromo y el yodo tienen estructuras similares. Las interacciones no enlazantes más cercanas están relativamente menos comprimidas en el Cl_2 y el Br_2 que en el I_2.

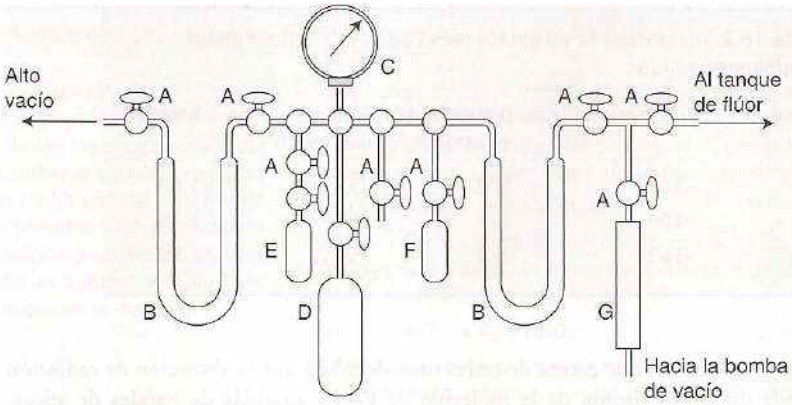


Figura 16.8 Línea de vacío metálica típica para la manipulación de flúor y de fluoruros reactivos. La tubería del equipo está hecha de níquel: (A) válvulas hechas de monel, (B) trampas en U hechas de níquel, (C) manómetro hecho de monel, (D) contenedor hecho de níquel, (E) tubo de reacción hecho de PTFE, (F) recipiente de reacción hecho de níquel y (G) trampa hecha de níquel llena de cal sodada (CaO-NaOH) para neutralizar el HF y reaccionar con el F_2 y los compuestos con flúor.

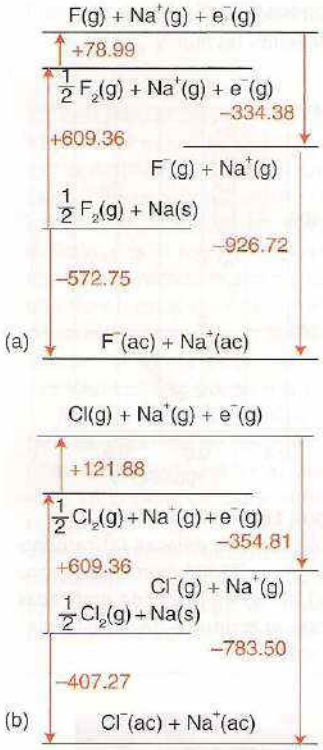


Figura 16.9 Ciclos termoquímicos para la entalpía de formación de: (a) fluoruro de sodio acuoso y (b) cloruro de sodio acuoso. La hidratación es mucho más exotérmica para el F^- que para el Cl^-. Todos los valores están en kJ mol^{-1}.

Tabla 16.3 Puntos de ebullición normales (en ° C) de los compuestos con flúor y sus análogos

F_2	−188.2	H_2	−252.8	Cl_2	−34.0
CF_4	−127.9	CH_4	−161.5	CCl_4	76.7
PF_3	−101.5	PH_3	−87.7	PCl_3	75.5

(c) Propiedades especiales de los compuestos con flúor

Puntos clave: Los sustituyentes flúor promueven la volatilidad, aumentan la fuerza de los ácidos de Lewis y Brønsted y estabilizan los estados de oxidación altos.

Los puntos de ebullición de la tabla 16.3 demuestran que los compuestos moleculares con flúor tienden a ser muy volátiles, incluso más que los compuestos con hidrógeno correspondientes (por ejemplo, p.e. del PF_3 = −101.5° C; p.e. del PH_3, −87.7° C) y en todos los casos son más volátiles que los compuestos clorados análogos. La volatilidad de los compuestos es el resultado de la variación en la fuerza de las interacciones de dispersión (la interacción entre momentos dipolares eléctricos instantáneos transitorios), que son mayores en las moléculas altamente polarizables. Los electrones en los pequeños átomos de F son fuertemente atraídos por el núcleo, por lo que los compuestos con flúor tienen baja polarizabilidad y, por tanto, interacciones de dispersión débiles.

Otra característica del flúor es su capacidad para atraer los electrones de los átomos a los que está unido en un compuesto. Ello conduce a un aumento de la acidez de Brønsted, como es ejemplificado por el aumento en tres órdenes de magnitud en el ácido trifluorometansulfónico, HSO_3CF_3 (pKa = 3.0 en nitrometano) respecto a la acidez del ácido metansulfónico, HSO_3CH_3 (pKa = 6.0 en nitrometano). La presencia de átomos de F en una molécula también da lugar —debido a la misma razón— a un aumento en la acidez de Lewis. Por ejemplo, en las secciones 4.11 y 14.7b se vio que el SbF_5 es uno de los ácidos de Lewis más fuertes de este tipo (es un ácido mucho más fuerte que el $SbCl_5$).

La capacidad del flúor para estabilizar altos estados de oxidación es secundada solamente por el oxígeno. Algunos ejemplos de compuestos con flúor que tienen altos estados de oxidación son IF_7, PtF_6, BiF_5 y $KAgF_4$. Todos estos compuestos son ejemplos del más alto estado de oxidación que pueden exhibir dichos elementos, entre los cuales es particularmente raro el estado de oxidación Ag(III); otro ejemplo es la estabilidad del PbF_4 comparada con otros halogenuros de Pb(IV). A su vez, un fenómeno relacionado es la tendencia del flúor a desfavorecer los bajos estados de oxidación; de esta manera, no se conoce el fluoruro de cobre(I), CuF, sólido, pero sí el CuCl, el CuBr y el CuI. En la sección 3.11 se estudió una tendencia similar, en términos de un modelo iónico simple en el que el pequeño tamaño del ion F^-, cuando se combina con un catión pequeño y de carga elevada originan una entalpía de red alta. Como resultado, hay una tendencia termodinámica del CuF a desproporcionarse formando cobre metálico y CuF_2 (con ello el Cu^{2+}, que tiene una carga de 2^+ y cuenta con un radio iónico menor que el del Cu^+, queda en posibilidades de constituir un sólido con mayor entalpía reticular).

Tabla 16.4 Selección de propiedades de los halogenuros de hidrógeno

	HF	HCl	HBr	HI
Punto de fusión/° C	−84	−114	−89	−51
Punto de ebullición/° C	20	−85	−67	35
Permitividad relativa	83.6 (a 0°C)	9.3 (a −95°C)	7.0 (a −85°C)	3.4 (a −50°C)
Conductividad eléctrica (S cm^{-1})	*c.* 10^{-6} (a 0°C)	*c.* 10^{-9} (a −85°C)	*c.* 10^{-9} (a −85°C)	*c.* 10^{-10} (a −50°C)
$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	−273.2	−95.3	−54.4	1.72
Energía de disociación de enlace / (kJ mol^{-1})	574.0	431.6	362.5	294.6

Las propiedades del HF contrastan en gran medida con las de los otros halogenuros de hidrógeno (tabla 16.4). El fluoruro de hidrógeno es un líquido volátil, mientras que el HCl, el HBr y el HI son gases diatómicos a temperatura ambiente. La volatilidad del HF es baja para una molécula tan ligera. Es líquido en un amplio intervalo de temperaturas, tiene una permitividad relativamente alta y una conductividad eléctrica alta. Como sucede con el agua, estas propiedades se atribuyen a los fuertes enlaces de hidrógeno que existen en el HF líquido. La estructura del HF sólido es una cadena polimérica plana en forma de zigzag formada por unidades de F—H···F. El HF líquido tiene una densidad y una viscosidad menores que el agua, lo cual sugiere la ausencia de una red tridimensional de puentes de hidrógeno. En estado gaseoso, el HF forma oligómeros con enlaces de hidrógeno, $(HF)_n$. Como sucede con las especies hidrogenadas de sus vecinos H_2O y NH_3, las propiedades del HF lo convierten en un disolvente no acuoso excelente. Su autoprotólisis está dada por el equilibrio que sigue:

$$2\,HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^- \qquad pK_{auto} = 12.3$$

El fluoruro de hidrógeno es un ácido mucho más débil (p*K*a = 2.95) que los otros halogenuros de hidrógeno. Aunque en solución acuosa esta diferencia es muchas veces atribuida a la formación de un par $(H_3O^+F^-)$ unido fuertemente mediante un enlace de hidrógeno, las consideraciones teóricas demuestran que la baja capacidad de donación de protón es resultado directo de la gran fuerza del enlace H–F. Los ácidos carboxílicos actúan como bases en HF y son protonados:

$$HCOOH(l) + 2\,HF(l) \rightarrow HC(OH)_2^+(sol) + HF_2^-(sol)$$

Los compuestos que aceptan iones F^- son ácidos de Lewis y los que donan F^- son bases de Lewis.

$$SbF_5(s) + HF(l) \rightarrow SbF_6^-(sol) + H^+(sol)$$

$$XeF_6(s) + HF(l) \rightarrow XeF_5^+(sol) + HF_2^-(sol)$$

Los fluoruros iónicos se disuelven en HF para formar soluciones altamente conductoras. El hecho de que los cloruros, bromuros y yoduros reaccionen con el HF para generar el correspondiente fluoruro y HX proporciona una ruta para preparar fluoruros anhidros:

$$TiCl_4(l) + 4\,HF(l) \rightarrow TiF_4(s) + 4\,HCl(g)$$

Aunque el ácido fluorhídrico es un ácido débil, constituye una de las sustancias más tóxicas y corrosivas que se conocen; puede atacar vidrio, metales, concreto y materiales orgánicos, y es mucho más peligroso para manipularse que cualquiera de los otros ácidos: se absorbe muy rápidamente a través de la piel e incluso un contacto breve puede causar una quemadura grave, necrosis de la piel y del tejido profundo y daño del hueso debido a la descalcificación que sucede cuando se forma CaF_2.

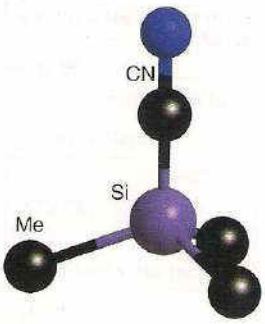
16.3 Seudohalógenos

Puntos clave: Los seudohalógenos y los seudohalogenuros mimetizan a los halógenos y los halogenuros, respectivamente; los seudohalógenos existen como dímeros y forman compuestos moleculares con los no metales y compuestos iónicos con los metales alcalinos.

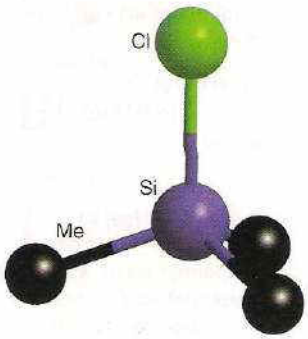
Existen compuestos con propiedades tan semejantes a las de los halógenos que reciben el nombre de **seudohalógenos** (tabla 16.5). Por ejemplo, al igual que los dihalógenos, el cianógeno, $(CN)_2$, sufre disociación térmica y fotoquímica en fase gaseosa; los radicales CN resultantes son

Tabla 16.5 Seudohalogenuros, seudohalógenos y ácidos correspondientes

Seudohalogenuro	Seudohalógeno	$E°$/V	Ácido	pK_a
CN^-	NCCN	+0.27	HCN	9.2
Cianuro	Cianógeno		Cianuro de hidrógeno	
SCN^-	NCSSCN	+0.77	HNCS	−1.9
Tiocianato	Ditiocianógeno		Tiocianato de hidrógeno	
OCN^-			HNCO	3.5
Cianato			Ácido isociánico	
CON^-			HCNO	
Fulminato			Ácido fulmínico	
NNN^-			HNNN	4.92
Azida			Ácido hidrazoico	



1 Me_3SiCN



2 Me_3SiCl

isolobales con los átomos de halógeno y participan en reacciones semejantes, como la reacción en cadena con el hidrógeno:

$$NC—CN \xrightarrow{\text{calor o luz}} 2\ CN\cdot$$

$$H_2 + CN\cdot \rightarrow HCN + H\cdot$$

$$H\cdot + NC—CN \rightarrow HCN + CN\cdot$$

de manera global: $H_2 + C_2N_2 \rightarrow 2\ HCN$

Otra semejanza es la reducción de un seudohalógeno:

$$\tfrac{1}{2}(CN)_2(ac) + e^- \rightarrow CN^-(ac)$$

El anión que formalmente se deriva de un seudohalógeno se denomina *ion seudohalogenuro*, por ejemplo, el ion cianuro, CN^-. Los seudohalogenuros covalentes que son análogos a los halogenuros covalentes de los elementos del bloque *p* son especies comunes. Por lo general, tienen estructuras similares a los halogenuros covalentes correspondientes —compárense (1) y (2)— y sufren reacciones análogas de metátesis.

Como con todas las analogías, los conceptos de seudohalógeno y seudohalogenuro tienen muchas limitaciones; por ejemplo, los iones de los seudohalógenos no son totalmente esféricos, así que las estructuras de sus compuestos iónicos suelen ser distintos: el NaCl es fcc, pero el NaSCN es parecido al CaC_2 (sección 11.6). Los seudohalógenos son generalmente menos electronegativos que los halógenos más ligeros y algunos seudohalogenuros tienen propiedades donadoras más versátiles; por ejemplo, el ion tiocianato, SCN^-, actúa como un ligante bidentado con un sitio básico blando, el átomo de S, y un sitio básico duro, el átomo de N (sección 4.15).

Interhalógenos

Los halógenos forman compuestos entre ellos mismos. Estos **interhalógenos** binarios son compuestos moleculares con fórmulas XY, XY_3, XY_5 y XY_7, en las que el halógeno más pesado y menos electronegativo es el átomo central X. Dichos compuestos tienen un interés especial debido a que son intermediarios altamente reactivos y proveen información importante acerca del enlace.

16.4 Propiedades físicas y estructuras

Puntos clave: Los compuestos interhalogenados moleculares incluyen especies diatómicas y poliatómicas con estructuras que concuerdan con las predichas por el modelo de RPECV; el flúor promueve los altos estados de oxidación en los otros halógenos.

Se han preparado interhalógenos diatómicos, XY, para todas las combinaciones posibles de los elementos, pero muchos de ellos son inestables. Todos los compuestos interhalógenos con flúor son exoérgicos ($\Delta_f G^\ominus < 0$); el interhalógeno menos lábil es el ClF, pero el ICl y el IBr también pueden ser obtenidos puros en forma cristalina. Sus propiedades físicas son intermedias entre aquéllas de sus moléculas componentes. Por ejemplo, el ICl, de color rojo oscuro (p.f. 27° C, p.e. 97° C) es un intermediario entre el Cl_2, de color amarillo verdoso (p.f. −101° C, p.e. −35° C)

y el I_2, de color morado oscuro (p.f. 114° C, p.e. 184° C). Los espectros fotoelectrónicos indican que los niveles de energía de los orbitales moleculares en las moléculas dihalógenas mixtas se encuentran en el orden $3\sigma^2 < 1\pi^4 < 2\pi^4$, al igual que sucede en las moléculas dihalógenas homonucleares (figura 16.10). Una observación histórica interesante es que el ICl fue descubierto antes que el Br_2, a principios del siglo XIX y, cuando se obtuvieron las primeras muestras de Br_2 de color café rojizo (p.f. –7° C, p.e. 59° C), se confundieron con ICl.

La mayoría de los interhalógenos superiores son fluoruros (tabla 16.6). El único interhalógeno neutro con el átomo central en un estado de oxidación de +7 es el IF_7, aunque también se conoce el catión ClF_6^+, un compuesto de Cl(VII). La ausencia de un compuesto neutro ClF_7 es una manifestación del efecto desestabilizante de las repulsiones no enlazantes entre los átomos de flúor (de hecho, no se observan números de coordinación más grandes a seis para otros átomos centrales del bloque *p* en el periodo 3). La ausencia del BrF_7 se podría explicar de forma semejante; además, como se verá después, el bromo tiende a no alcanzar su máximo estado de oxidación. En este aspecto se parece a otros elementos del bloque *p* del periodo 4, especialmente al arsénico y al selenio. Esto es otra manifestación del efecto de alternancia (capítulo 12).

Las formas de las moléculas interhalogenadass (3), (4) y (5) son, en gran medida, de acuerdo con las predichas con el modelo de RPECV; por ejemplo, los compuestos XY_3 (como el ClF_3) tienen cinco pares de electrones de valencia alrededor del átomo X, por lo que adoptan un arreglo dipiramidal trigonal. Los átomos Y se unen a los dos pares axiales y a uno de los tres pares ecuatoriales, separándose de esta manera al máximo los dos pares de enlace axiales de los dos pares no compartidos dispuestos ecuatorialmente. Como resultado, las moléculas XY_3 tienen una forma C_{2v} de T torcida; sin embargo, también hay algunas discrepancias con el modelo RPECV: por ejemplo, el ICl_3 es un dímero con puentes de Cl.

La estructura de Lewis de XF_5 indica la existencia de cinco pares electrónicos de enlace y un par de electrones no enlazantes sobre el átomo central, por lo que, de acuerdo con el modelo de RPECV, las moléculas XF_5 son pirámides cuadradas. Como ya se mencionó, el único compuesto conocido con la fórmula XY_7 es el IF_7 que, según lo predice el modelo RPECV, debería tener una geometría dipiramidal pentagonal. La evidencia experimental para su estructura real no es concluyente; al respecto ha habido discrepancia entre si los datos obtenidos por difracción de electrones apoyan o rechazan esta predicción. Como sucede con otras moléculas hipervalentes, el enlace en el IF_7 puede explicarse sin involucrar la participación de los orbitales *d*, al adoptar un modelo de orbitales moleculares en el que los orbitales de enlace y no enlace estén ocupados, pero los de antienlace no.

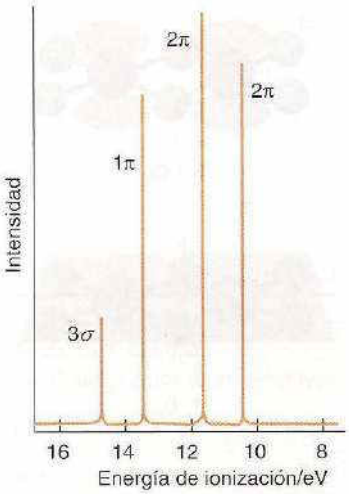
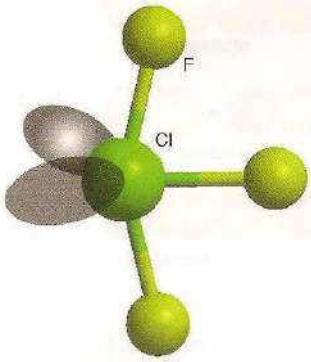
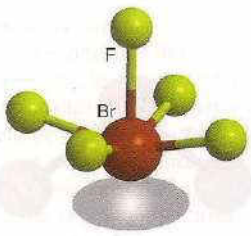


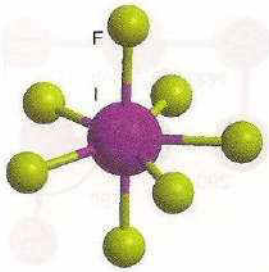
Figura 16.10 Espectro fotoelectrónico del ICl. Los niveles 2π generan dos picos debido a su interacción espín-órbita en el ion positivo.



3 ClF_3, C_{2v}



4 BrF_5, C_{4v}

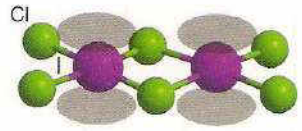


5 IF_5, D_{5h}

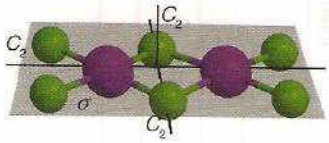
Tabla 16.6 Compuestos interhalogenados representativos

XY	XY_3	XY_5	XY_7
CF	CF_3	CF_5	
Incoloro	Incoloro	Incoloro	
p.e. –100°C	p.e. –12°C	p.e. –13°C	
BrF*	BrF_3	BrF_5	
Café claro	Amarillo	Incoloro	
p.e. –20°C	p.e. 126°C	p.e. 41°C	
IF*	$(IF_3)_n$	IF_5	IF_7
	Amarillo	Incoloro	Incoloro
	desc. –28°C	p.e. 105°C	subl. 5°C
BrCl*			
Café rojizo			
p.e. 5°C			
ICl	I_2Cl_6		
Sólido rojo	Amarillo brillante		
	p.f. 101°C (16 atm)		
IBr			
Sólido negro			

* Muy inestable. desc., se descompone; subl., sublima.



6 I_2Cl_6



7 D_{2h}

Ejemplo 16.2 Predicción de la forma de una molécula interhalogenada

Prediga la forma y asigne un grupo puntual a la molécula de I_2Cl_6 por medio del modelo RPECV, sabiendo que hay dos puentes de cloro.

Respuesta Cada una de las unidades de ICl_3 tiene cinco pares de electrones y los puentes de Cl aumentan este número a seis (**6**). Según el modelo de RPECV, estos pares adoptarán una configuración octaédrica con los pares no enlazantes que estarán dispuestos en posiciones *trans* no adyacentes. Por tanto, los enlaces con los átomos de cloro toman una configuración plana cuadrada, con lo cual la molécula resulta ser plana. Esta forma se verifica por medio de la difracción de rayos X de un monocristal. Para asignar un grupo puntual, se debe hacer notar que hay tres ejes de orden 2 que son perpendiculares entre sí (**7**), de modo que la molécula tendrá una simetría D_2. La presencia de un plano especular identifica al grupo como D_{2h}.

Autoevaluación 16.2 Prediga la estructura e identifique el grupo puntual del ClO_2F.

16.5 Propiedades químicas

Punto clave: Los compuestos interhalogenados que contienen flúor son generalmente ácidos de Lewis y agentes oxidantes fuertes.

Todos los compuestos interhalogenados son agentes oxidantes. Como sucede con todos los fluoruros de halógeno que se conocen, el ClF_3 es un compuesto exoérgico, por lo cual se trata de un agente de fluoración termodinámicamente más débil que el F_2; sin embargo, la rapidez a la cual este compuesto fluora sustancias suele ser mayor que la del mismo flúor, por lo que se le considera un agente de fluoración más agresivo para muchos elementos y compuestos. En general, las rapideces de oxidación de los interhalógenos no guardan una relación simple con sus estabilidades termodinámicas. Así, el ClF_3 y el BrF_3 son agentes de fluoración mucho más agresivos que el BrF_5, el IF_5 y el IF_7; el pentafluoruro de yodo, por ejemplo, es un agente de fluoración suave y conveniente que puede ser manipulado en aparatos de vidrio. Uno de los usos del ClF_3 como agente fluorinante es en la formación de películas de fluoruros metálicos pasivantes sobre la superficie interna de los aparatos de níquel que se utilizan en la química del flúor.

Tanto el ClF_3 como el BrF_3 reaccionan de manera vigorosa (y, con frecuencia, explosiva) con la materia orgánica, quemando asbestos, y liberando oxígeno de muchos óxidos metálicos:

$$2\,Co_3O_4(s) + 6\,ClF_3(g) \rightarrow 6\,CoF_3(s) + 3\,Cl_2(g) + 4\,O_2(g)$$

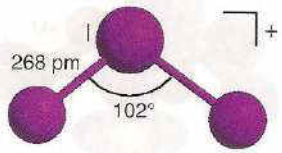
El trifluoruro de bromo se autoioniza en estado líquido:

$$2\,BrF_3(l) \rightleftharpoons BrF_2^+(sol) + BrF_4^-(sol)$$

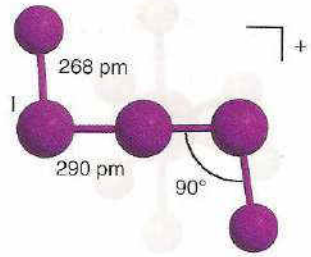
Este comportamiento ácido-base de Lewis queda de manifiesto por su capacidad para disolver varios halogenuros salinos:

$$CsF(s) + BrF_3(l) \rightarrow Cs^+(sol) + BrF_4^-(sol)$$

El trifluoruro de bromo es un disolvente útil para las reacciones iónicas que se deben llevar a cabo en condiciones muy oxidantes. El carácter de ácido de Lewis del BrF_3 lo comparten también otros interhalógenos, que reaccionan con los fluoruros de los metales alcalinos para producir complejos aniónicos de fluoruro.



8 I_3^+, C_{2v}



9 I_5^+

16.6 Interhalógenos catiónicos

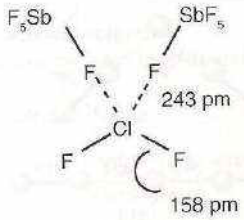
Puntos clave: Los compuestos interhalogenados catiónicos tienen estructuras que concuerdan con las que predice el modelo RPECV, y se comportan como ácidos de Lewis cuando tienen sustituyentes flúor.

En condiciones especiales fuertemente oxidantes, como en ácido sulfúrico fumante, el I_2 se oxida al catión azul y paramagnético diyodinio, I_2^+. También se conoce el catión dibrominio, Br_2^+. Las distancias de enlace en estos cationes son menores que las de los correspondientes dihalógenos neutros, lo cual concuerda con la pérdida de un electrón de un orbital π^*, que aumenta el orden de enlace de 1 a 1.5 (figura 16.4). Se conocen tres cationes polihalógeno superiores, Br_5^+, I_3^+ e I_5^+, y los estudios de difracción de rayos X de las especies yodadas han establecido las estructuras mostradas en (**8**) y (**9**). La forma angular del I_3^+ concuerda con el modelo de RPECV porque el átomo central de I tiene dos pares electrónicos sin compartir.

Cuando un ácido de Lewis fuerte como el SbF_5 abstrae F^- de interhalógenos fluorados se obtiene otra clase de cationes polihalogenados de fórmula XF_n^+:

$$ClF_3 + SbF_5 \rightarrow [ClF_2^+][SbF_6^-]$$

Esta fórmula está idealizada debido a que la difracción de rayos X de compuestos sólidos que contienen estos cationes indica que la abstracción del F^- es incompleta, y que los aniones permanecen asociados débilmente con los cationes por medio de puentes de flúor (**10**). En la tabla 16.7 se muestran algunos de cationes interhalogenados que se preparan de manera similar.



10 $(ClF_2)(SbF_6)_2$

16.7 Complejos de halógenos y polihalogenuros

La acidez de Lewis del diyodo y de los otros halógenos pesados hacia moléculas donadoras de pares electrónicos se mencionó en la seccion 4.8f. La acidez de Lewis es evidente también en la interacción de las moléculas del halógeno con donadores de iones para formar la familia de iones conocidos como **polihalogenuros**.

(a) Poliyoduros

Puntos clave: Los poliyoduros, como el I_3^-, se forman al añadir I_2 a una solución de iones I^-; a su vez, los poliyoduros se estabilizan con cationes grandes.

Cuando se añade I_2 a una solución de iones I^-, se genera un color café oscuro, el cual es característico de los poliyoduros homoatómicos, como los iones triyoduro, I_3^-, y los iones pentayoduro, I_5^-. Estos poliyoduros son complejos ácido-base de Lewis en los que las especies I^- y I_3^- actúan como bases y el I_2 actúa como el ácido (figura 16.11). La estructura de Lewis del I_3^- tiene tres pares electrónicos sin compartir ecuatoriales en el átomo de I central y dos pares de enlace axiales en un arreglo dipiramidal trigonal. Esta estructura de Lewis hipervalente concuerda con la estructura lineal observada para el I_3^-, que se describirá con más detalle más abajo.

Un ion I_3^- puede interaccionar con otras moléculas de I_2 para formar iones poliyoduro de considerable tamaño y con carga −1 de composición $[(I_2)_n(I^-)]$. El ion I_3^- es el miembro más estable de esta serie; combinado con un cationes voluminosos, como el $[N(CH_3)_4]^+$, es simétrico y lineal, con un enlace I—I más largo que en el I_2. Sin embargo, la estructura del ion triyoduro, así como la de los poliyoduros en general, es muy sensible a la identidad del contraión. Por ejemplo, el Cs^+, que es mucho más pequeño que el ion tetrametilamonio, distorsiona la estructura del ion I_3^- y origina que los enlaces I—I se vuelvan uno más largo que el otro (**11**). La facilidad con que el ion responde a su entorno es un reflejo de la debilidad de los enlaces que deben establecerse para mantener juntos a los átomos. Un ejemplo de esta sensibilidad al catión se observa en el NaI_3, que puede formarse en solución acuosa pero que se descompone cuando se evapora el agua:

$$Na^+(ac) + I_3^-(ac) \xrightarrow{\text{eliminación de agua}} NaI(s) + I_2(s)$$

Un ejemplo más extremo es el caso del $NI_3{\cdot}NH_3$, que es un polvo negro formado cuando se añaden cristales de yodo a una solución concentrada de amoniaco. El NI_3 libre puede prepararse a partir de la reacción entre monofluoruro de yodo con nitruro de boro:

$$3\,IF(g) + BN(s) \rightarrow NI_3(s) + BF_3(g)$$

El triyoduro de nitrógeno y su amoniato son muy inestables y detonan ante la menor vibración o roce:

$$2\,NI_3 \cdot NH_3(s) \rightarrow N_2(g) + 3\,I_2(g) + 2\,NH_3(g)$$

Aunque la fórmula del triyoduro de nitrógeno se suele escribir como NI_3, sería más preciso escribirla como I_3N, pues se piensa que el compuesto consiste de iones I^+ y N^{3-} y su sensibilidad ante cualquier tipo de impacto se debe a la inestabilidad redox de estos iones. El comportamiento es también otro ejemplo de la inestabilidad de los aniones voluminosos con contraiones pequeños que, como se vio en la sección 3.15, pueden ser explicados con el modelo iónico.

La existencia y las estructuras de los poliyoduros superiores son, por razones similares, sensibles a la naturaleza del contraión, y cuando se hallan en estado sólido se necesitan cationes muy voluminosos para estabilizarlos. De hecho, se observan formas enteramente diferentes para los iones poliyoduro en combinación con diversos tipos de cationes voluminosos, puesto que la estructura del anión está determinada en gran medida por la manera en la que

Tabla 16.7 Cationes interhalogenados representativos

$[XF_2]^+$	$[XF_4]^+$	$[XF_6]^+$
$[ClF_2]^+$	$[ClF_4]^+$	$[ClF_6]^+$
$[BrF_2]^+$	$[BrF_4]^+$	$[BrF_6]^+$
	$[IF_4]^+$	$[IF_6]^+$

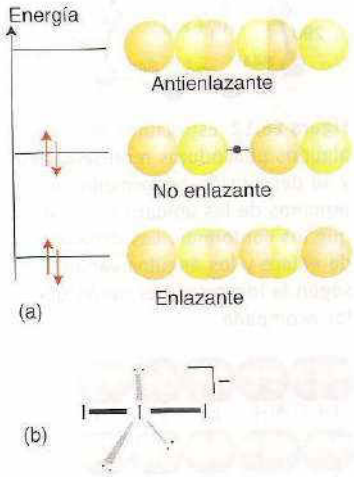
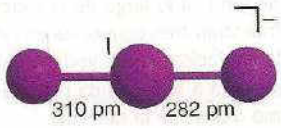


Figura 16.11 Algunas representaciones del ion poliyoduro I_3^-. (a) Interacción σ. (b) Racionalización de Lewis y del modelo de RPECV de la estructura lineal, en la que los cinco pares de electrones se sitúan alrededor del átomo central en un arreglo de piramidal trigonal.



11 I_3^-

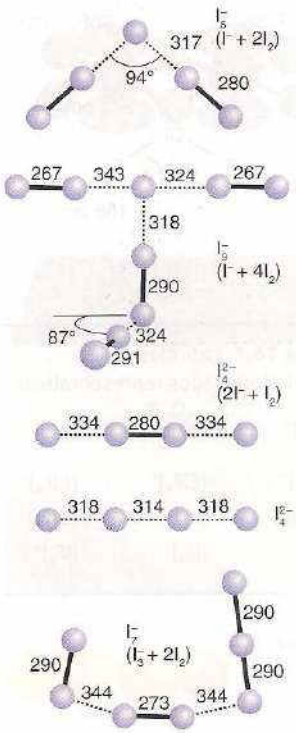


Figura 16.12 Estructuras de algunos poliyoduros representativos y su descripción aproximada en términos de las unidades I^-, I_3^- e I_2 que los conforman. Las distancias de enlace y los ángulos varían según la identidad del catión que los acompañe.

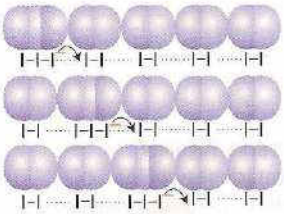
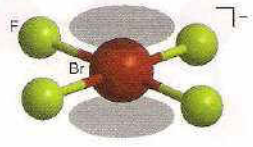


Figura 16.13 Uno de los posibles modos de transporte de carga a lo largo de la cadena de poliyoduros es el cambio de posición de los enlaces largos y cortos, que da como resultado la migración efectiva de un ion I^- a lo largo de la cadena. Se muestran tres etapas sucesivas de la migración. El ion yoduro del I_3^- que está a la izquierda no es el mismo que el de la derecha.



12 BrF_4^-

los iones se empacan juntos en el cristal. Las distancias de enlace en un ion poliyoduro sugieren que éste se puede considerar como una cadena de unidades I^-, I_2, I_3^- y, a veces, I_4^{2-} asociadas (figura 16.12). Los sólidos que contienen poliyoduros exhiben conductividad eléctrica debido al salto de los electrones (o huecos) o por la transmisión de iones a lo largo de la cadena de poliyoduro (figura 16.13).

Se conocen algunos poliyoduros que tienen dos cargas negativas. Todos ellos contienen un número par de átomos de yodo y tienen la fórmula general $[I^-(I_2)_nI^-]$. Como sus análogos de carga −1, también son sensibles al tipo de catión que los acompaña.

(b) Otros polihalogenuros

Puntos clave: Algunos de los aniones de polihalógenuros más estables contienen flúor como sustituyente; sus estructuras suelen concordar con las predichas por el modelo de RPECV.

Aunque la formación de iones polihalogenuro es más pronunciada en el caso del yodo, también se conocen otros polihalogenuros. Entre ellos figuran Cl_3^-, Br_3^- y BrI_2^-, que se conocen en solución y también (combinados con cationes voluminosos) en estado sólido. Incluso se ha detectado espectroscópicamente la existencia de F_3^- en una matriz inerte y a temperaturas bajas. Esta técnica, llamada *aislamiento en matriz*, utiliza la codeposición de los reactivos con un gran exceso de gas noble a temperaturas muy bajas (entre 4 y 14 K). El gas noble sólido forma una matriz inerte en cuyo interior se aloja el ion F_3^-, que queda aislado químicamente.

En adición a la formación de complejos entre dihalógenos e iones halogenuro, algunos interhalógenos pueden actuar como ácidos de Lewis hacia iones halogenuro. Esta reacción da lugar a la formación de polihalogenuros que, en contraste con los poliyoduros de tipo cadena, se encuentran organizados en torno a un átomo central aceptor de halógeno que posee un estado de oxidación elevado. Por ejemplo, el BrF_3 reacciona, como ya se había señalado, con CsF para formar $CsBrF_4$, que contiene el anión plano cuadrado BrF_4^- (**12**). Se han sintetizado muchos de estos aniones interhalogenados (tabla 16.8) y sus geometrías generalmente concuerdan con aquellas predichas por el modelo de RPECV, aunque hay algunas excepciones interesantes. Dos de estas excepciones son el ClF_6^- y el BrF_6^-, donde el halógeno central posee un par de electrones sin compartir, pero la geometría aparente es octaédrica. Los iones IF_6^- participan en un arreglo extendido por medio de interacciones I—F···I.

Ejemplo 16.3 Proposición de un modelo de enlace para los complejos de I^+

En algunos casos, la interacción del I_2 con ligantes donadores fuertes conduce a la formación de complejos catiónicos como el bis(piridino)yodo(+1), $[py—I—py]^+$. Proponga un modelo de enlace de este complejo lineal desde (a) el punto de vista del modelo de RPECV, y (b) consideraciones simples de orbitales moleculares.

Respuesta (a) La estructura electrónica de Lewis coloca 10 electrones alrededor del I^+ central en el $[py—I—py]^+$, seis aportados por el catión yodo y cuatro de los pares no compartidos de los dos ligantes piridino. Según el modelo de RPECV, estos electrones agrupados por pares deben formar una dipirámide trigonal. Los pares no compartidos (tres, sobre el átomo de I) ocuparán posiciones ecuatoriales y, por tanto, el complejo debe ser lineal. (b) Desde la perspectiva de orbitales moleculares, los orbitales del arreglo N—I—N se forman a partir de un orbital 5*p* del yodo y un orbital de simetría σ de cada uno de los dos átomos de los ligantes. Se pueden construir tres orbitales: 1σ (de enlace), 2σ (prácticamente de no enlace) y 3σ (de antienlace). Hay que acomodar cuatro electrones (dos de cada uno de los ligantes; el orbital 5*p* del yodo está vacío). La configuración resultante es $1\sigma^2 2\sigma^2$, que es totalmente de enlace.

Autoevaluación 16.3 Desde el punto de vista de estructura y enlace, indique algunos polihalogenuros que sean análogos al catión $[py—I—py]^+$ y describa su enlace.

Compuestos con oxígeno

A diferencia de las fórmulas y estructuras simples que tienen la mayoría de los fluoruros de halógeno, los compuestos moleculares que forman los halógenos con el oxígeno son muy diversos. La química acuosa de los oxoaniones de los halógenos es la más uniforme e importante, por lo que se centrará la atención en ellos, luego de discutir brevemente los óxidos neutros.

16.8 Óxidos de halógenos

Puntos clave: Los únicos óxidos de flúor son el OF_2 y el O_2F_2; se conocen óxidos de cloro en los que el Cl tiene números de oxidación de +1, +4, +6 y +7; el fuerte oxidante ClO_2 es el óxido de halógeno más comúnmente utilizado .

Se conocen muchos compuestos binarios de halógenos con oxígeno, pero la mayoría son inestables y comúnmente no se encuentran en el laboratorio. A continuación se mencionarán sólo unos cuantos de los más importantes.

El difluoruro de oxígeno (FOF; p.f. −224° C, p.e. −145° C) es el compuesto binario de oxígeno y flúor más estable, y para obtenerlo se hace pasar flúor a través de una solución diluida de hidróxido acuoso:

$$2\,F_2(g) + 2\,OH^-(ac) \rightarrow OF_2(g) + 2F^-(ac) + H_2O(l)$$

El difluoruro puro sobrevive en fase gaseosa a temperaturas más altas que la ambiente y no reacciona con el vidrio. Es un agente de fluoración fuerte, pero menos que el flúor mismo. Como sugiere el modelo de RPECV, la molécula de OF_2 es angular.

El difluoruro de dioxígeno (FOOF; p.f. −154° C, p.e. −57° C) se puede sintetizar a partir de la fotólisis de una mezcla líquida de los dos elementos. Es inestable en fase líquida y se descompone rápidamente por arriba de los −100° C, aunque se puede transferir (con algo de descomposición) como gas a baja presión en una línea de vacío metálica. El difluoruro de dioxígeno es un agente de fluoración todavía más agresivo que el ClF_3; por ejemplo, oxida al plutonio metálico y a sus compuestos a PuF_6, que es un intermediario en el reprocesamiento de combustibles nucleares, en una reacción que no se puede conseguir con el ClF_3:

$$Pu(s) + 3\,O_2F_2(g) \rightarrow PuF_6(g) + 3\,O_2(g)$$

El cloro forma óxidos con muchos estados de oxidación (tabla 16.19). Algunos de estos óxidos son especies que tienen un número impar de electrones, como el ClO_2, en el cual el cloro tiene el inusual número de oxidación de +4, y el Cl_2O_6, que es un sólido iónico donde el cloro tiene dos distintos estados de oxidación y se puede ver como una combinación de $[ClO_2][ClO_4]$. Todos los óxidos de cloro son endoérgicos ($\Delta_f G^\circ > 0$) e inestables, explotando cuando se les calienta.

El dióxido de cloro es el único óxido de halógeno que se produce en gran escala. La reacción utilizada para ello implica la reducción del ClO_3^- con HCl o SO_2 en una solución fuertemente ácida:

$$2\,ClO_3^-(ac) + SO_2(g) \xrightarrow{\text{ácido}} 2\,ClO_2(g) + SO_4^{2-}(ac)$$

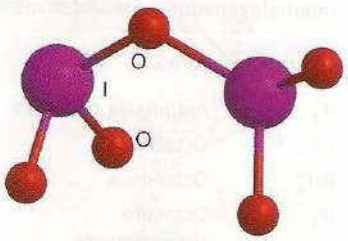
Debido a que el dióxido de cloro es un compuesto muy endoérgico ($\Delta_f G^\circ = +121\ kJ\ mol^{-1}$), ha de conservarse diluido para evitar su descomposición explosiva; por ello, se utiliza en el mismo lugar donde se produce. Sus aplicaciones principales son en el blanqueo de la pulpa de papel y para desinfectar aguas residuales y potables. Existe algo de controversia alrededor de estas aplicaciones, porque la acción del cloro (o de sus productos de hidrólisis, HClO) y del dióxido de cloro sobre la materia orgánica produce bajas concentraciones de compuestos clorocarbonados, algunos de los cuales son carcinógenos potenciales. Sin embargo, es indudable que la desinfección del agua salva muchas más vidas de las que se podrían cobrar con estos subproductos carcinogénicos. No obstante, en la actualidad los blanqueadores a base de cloro están siendo reemplazados por blanqueadores a base de oxígeno, como el peróxido de hidrógeno (cuadro 15.1)

Tabla 16.8 Aniones interhalogenados representativos

Compuesto	Forma
IF_8^-	Antiprisma cuadrado
ClF_6^-	Octaédrica
BrF_6^-	Octaédrica
IF_6^-	Octaedro trigonalmente distorsionado

Tabla 16.9 Algunos óxidos de cloro

Número de oxidación	+1	+3	+4		+6	+7
Fórmula	Cl_2O	Cl_2O_3	ClO_2	Cl_2O_4	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Color	Café amarillento	Café oscuro	Amarillo	Amarillo claro	Rojo oscuro	Incoloro
Estado	Gas	Sólido	Gas	Líquido	Líquido	Líquido



13 I_2O_5

Se conocen menos óxidos de bromo que de cloro. Los compuestos mejor conocidos son:

Número de oxidación	+1	+3	+4
Fórmula	Br_2O	Br_2O_3	BrO_2
Color	Café oscuro	Naranja	Amarillo claro
Estado	Sólido	Sólido	Sólido

Se ha encontrado que la estructura del BrO_2 es una mezcla de óxidos de Br(I) y Br(VII): $BrO\text{-}BrO_3$. Todos los óxidos de bromo son térmicamente inestables por arriba de −40° C y explotan si se les calienta.

Los óxidos halogenados más estables son aquellos que forma el yodo. El más importante es el I_2O_5 (**13**), un sólido blanco e higroscópico que se disuelve en agua para formar ácido yódico, HIO_3. Los óxidos de yodo menos estables son I_2O_4 e I_4O_9, ambos sólidos amarillos que se descomponen cuando se calientan, para formar I_2O_5:

$$5\,I_2O_4(s) \rightarrow 4\,I_2O_5(s) + I_2(g)$$

$$4\,I_4O_9(s) \rightarrow 6\,I_2O_5(s) + 2\,I_2(g) + 3\,O_2(g)$$

16.9 Oxoácidos y oxoaniones

Puntos clave: Los oxoaniones de los halógenos son agentes oxidantes termodinámicamente muy fuertes; los percloratos de los cationes oxidables son inestables y deben evitarse.

La amplia familia de oxoaniones y oxoácidos de los halógenos constituye un reto para los sistemas de nomenclatura. En este texto se utilizarán los nombres comunes, como clorato para el ClO_3^-, en lugar de los nombres sistemáticos, como trioxoclorato(V). En la tabla 16.10 se incluye un resumen de los dos sistemas de nomenclatura.

La fuerza de los oxoácidos varía sistemáticamente con el número de átomos de O del átomo central (tabla 16.11; véanse las reglas de Pauling en la sección 4.4b). El ácido peryódico, H_5IO_6, es el de I(VII) análogo al ácido perclórico. El que se trate de un ácido débil ($pK_{a1} = 3.29$) puede explicarse si se advierte que su fórmula es $(HO)_5IO$. Los átomos de O de la base conjugada $H_4IO_6^-$ son muy lábiles debido a la rapidez del equilibrio:

$$H_4IO_6^-(ac) \rightleftharpoons IO_4^-(ac) + 2\,H_2O(l) \quad K = 40$$

En solución básica, el IO_4^- es el ion dominante. La tendencia a tener una esfera de coordinación expandida es una característica común que comparte con los oxoácidos del telurio, un elemento que está en el vecino grupo 16 y que en su máximo estado de oxidación forma el ácido débil $Te(OH)_6$.

Al igual que muchos oxoaniones, los de los halógenos forman complejos con los metales; entre estos oxoaniones, se encuentran los percloratos y los peryodatos metálicos, que se estudian aquí. En relación con este punto, cabe señalar que, debido a que el $HClO_4$ es un ácido muy fuerte y el H_5IO_6 es un ácido débil, el ClO_4^- es una base muy débil, mientras que el $H_4IO_6^-$ es una base relativamente fuerte.

Debido a la baja basicidad de Brønsted y a la existencia de sólo una carga negativa en el ion perclorato, ClO_4^-, no es sorprendente que éste sea una base de Lewis tan débil y que tienda poco

Tabla 16.11 Acidez de los oxoácidos del cloro

Acid	q/p	pK_a
HOCl	0	7.53 (débil)
HOClO	1	2.00
$HOClO_2$	2	−1.2
$HOClO_3$	3	−10 (fuerte)

Tabla 16.10 Oxoaniones de halógenos

Número de oxidación	Fórmula	Nombre*	Grupo puntual	Forma	Observaciones
+1	ClO^-	Hipoclorito [monoxoclorato(I)]	$C_{\infty v}$	Lineal	Buen agente oxidante
+2	ClO_2^-	Clorito [dioxoclorato(III)]	C_{2v}	Angular	Agente oxidante fuerte; se desproporciona
+5	ClO_3^-	Clorato [trioxoclorato(V)]	C_{3v}	Piramidal	Agente oxidante
+7	ClO_4^-	Perclorato [tetraoxoclorato(VII)]	T_d	Tetraédrica	Agente oxidante, ligante muy débil

* Nombres de la IUPAC entre corchetes

a formar complejos con cationes en solución acuosa. Los percloratos metálicos son utilizados frecuentemente para estudiar las propiedades de los iones hexaacuo en solución. Los iones ClO_4^- se usan como iones coordinantes débiles que pueden ser reemplazados en un complejo por otros ligantes, o como aniones de tamaño medio que pueden estabilizar sales sólidas de complejos catiónicos voluminosos con ligantes que son fáciles de desplazar.

Sin embargo, el ion ClO_4^- puede ser peligroso en ocasiones. Como es un agente oxidante muy fuerte, se deben evitar los compuestos sólidos de perclorato cuando existan iones o ligantes oxidables (lo que ocurre frecuentemente). En algunos casos, la situación de peligro tarda en producirse, debido a que las reacciones del ClO_4^- son generalmente lentas, de modo que es posible preparar muchos complejos o sales de perclorato metaestables, que a su vez se pueden manejar con una facilidad engañosa. Desafortunadamente, una vez que la reacción ha iniciado por acción mecánica, del calor o de la electricidad estática, dichos compuestos pueden detonar y causar consecuencias desastrosas. Muchos científicos han sufrido lesiones debido a que, inesperadamente, se presenta una explosión manipulando a este tipo de compuestos, a pesar de haber ya trabajado con ellos en múltiples ocasiones anteriores en condiciones similares. En lugar del ClO_4^- se pueden utilizar algunos otros aniones básicos menos fuertes y fácilmente disponibles, como el trifluorometanosulfonato $[SO_3CF_3]^-$, el tetrafluoroborato BF_4^- y el hexafluorofosfato $[PF_6^-]$.

A diferencia del perclorato, el peryodato es un agente oxidante rápido y una base de Lewis más fuerte. Estas propiedades hacen que se utilice el peryodato como agente oxidante y como ligante estabilizador de iones metálicos con altos estados de oxidación, algunos de ellos muy inusuales, como el del Cu(III) en la sal que contiene el complejo $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ y el Ni(IV) que está en el complejo polimérico compuesto por unidades de $[Ni(IO_6)]^-$. El peryodato es un ligante bidentado en estos complejos, y en el caso del último ejemplo, forma puentes entre iones de Ni(IV).

16.10 Aspectos termodinámicos de las reacciones redox

Punto clave: Los oxoaniones de los halógenos son fuertes oxidantes, en especial cuando están en solución ácida.

La tendencia termodinámica de los oxoaniones y oxoácidos de los halógenos a participar en reacciones redox es bien conocida. Como se verá, su comportamiento se puede resumir en un diagrama de Frost que es muy fácil de entender. Algo muy diferente ocurre con las rapideces de reacción, que varían de manera pronunciada: aunque se han dedicado muchos años de investigación al tema, sus mecanismos de reacción son entendidos sólo de manera parcial. El progreso que se ha tenido recientemente en el entendimiento de algunos de estos mecanismos se debe a los avances en técnicas para estudiar reacciones rápidas y el interés que han despertado las reacciones oscilantes (cuadro 16.4).

Cuadro 16.4 Reacciones oscilantes

Los relojes químicos y las reacciones oscilantes son temas alrededor de los cuales se realizan numerosas investigaciones, además de que son utilizadas a menudo para experiencias de cátedra. La mayoría de los ejemplos de reacciones oscilantes se basan en reacciones de oxoaniones de halógenos, debido aparentemente a los distintos estados de oxidación que pueden tener y a la sensibilidad que muestran ante los cambios de pH. En 1895, H. Landot descubrió que una mezcla de sulfito, yodato y almidón en solución ácida permanece incolora por un periodo inicial, después del cual cambia repentinamente a un color morado oscuro característico del complejo I_2–almidón. Cuando las concentraciones se ajustan adecuadamente, el color de la reacción oscila entre casi incolora y azul opaco. Las reacciones a las que se atribuye esta oscilación son la reducción del peryodato a yoduro debida al sulfito, donde todos los reactivos resultan incoloros:

$$IO_4^-(ac) + 4\ SO_3^{2-}(ac) \rightarrow I^-(ac) + 4\ SO_4^{2-}(ac)$$

Después una reacción de comproporción entre el I^- y el IO_3^- produce I_2, que forma un complejo muy colorido con el almidón:

$$IO_3^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 5\ I^-(ac) \rightarrow 3\ H_2O(l) + 3\ I_2(\text{almidón})$$

Bajo ciertas condiciones éste es el estado final; sin embargo, si se ajustan las concentraciones, se producirá la decoloración del complejo I_2–almidón por la reducción del yodo con sulfito para generar el ion $I^-(ac)$ incoloro:

$$3\ I_2(\text{almidón}) + 3\ SO_3^{2-}(ac) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 6\ I^-(ac)$$
$$6\ H^+(ac) + 3\ SO_4^{2-}(ac)$$

Así, la reacción puede oscilar entre incolora y azul, conforme se modifica la proporción I_2/I^-.

Tanto los químicos como los ingenieros químicos están interesados en el análisis detallado de las condiciones cinéticas necesarias para las reacciones oscilantes. En el caso de los químicos, el reto consiste en emplear datos cinéticos determinados separadamente para las etapas individuales para modelar las oscilaciones observadas con el objeto de probar la validez del esquema global. Debido a que se han observado reacciones oscilantes en procesos catalíticos comerciales, el interés de los ingenieros químicos en este tema reside en evitar las largas fluctuaciones o incluso las reacciones caóticas que pudieran degradar el proceso.

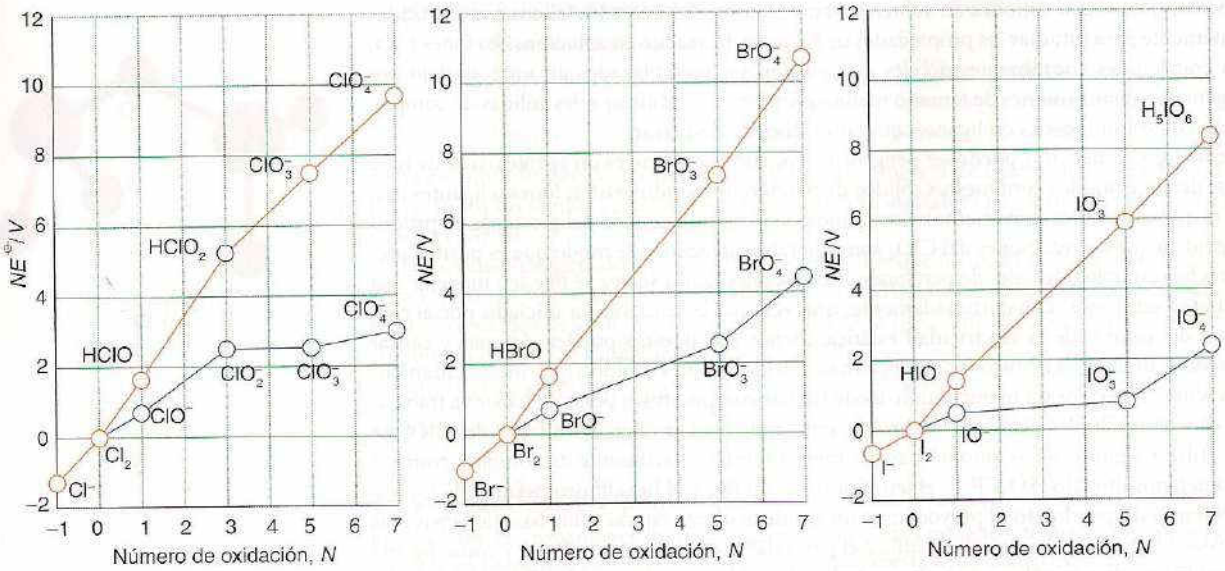


Figura 16.14 Diagramas de Frost para el cloro, el bromo y el yodo en solución ácida (línea roja) y solución básica (línea azul).

Como se vio en la sección 5.11, si en un diagrama de Frost una especie se encuentra por encima de la línea que une a sus dos vecinos con mayor y menor estados de oxidación, dicha especie será inestable y se desproporciona en sus vecinos. En el diagrama de Frost para los oxoaniones y oxoácidos de los halógenos que se muestra en la figura 16.14, se puede ver que muchos oxoaniones en estados de oxidación intermedios son susceptibles a desproporcionarse. El ácido cloroso, $HClO_2$, por ejemplo, se encuentra por encima de la línea que une a sus dos vecinos, así que tiende a desproporcionarse según:

$$2\,HClO_2(ac) \rightarrow ClO_3^-(ac) + HClO(ac) + H^+(ac) \qquad E^\circ = +0.52\ V$$

Aunque el BrO_2^- está bien caracterizado, las especies correspondientes de I(III) son tan inestables que no existen en solución, excepto, quizás como intermediarios transitorios.

En la sección 5.11 se vio también que cuanto más positiva sea la pendiente que une a dos especies del menor al mayor estado de oxidación en un diagrama de Frost, tanto más fuerte es el poder oxidante del par. Con sólo observar la figura 16.14 se puede ver que los tres diagramas tienen líneas de pendiente pronunciadamente positivas, lo cual indica que todos los estados de oxidación, excepto los más bajos (Cl^-, Br^- y I^-), son fuertemente oxidantes.

Finalmente, las condiciones básicas causan la disminución de los potenciales de reducción de los oxoaniones en comparación con sus ácidos conjugados (sección 5.5). Este decremento se puede advertir en las pendientes menos inclinadas de las líneas que unen a los oxoaniones en solución básica en los diagramas de Frost. La comparación numérica para los iones ClO_4^- en una solución ácida 1 M y en una solución básica 1 M hacen esto claro:

A pH = 0: $ClO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^-(ac) + H_2O(l)$
$E^\circ = +1.20\ V$

A pH = 14: $ClO_4^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow ClO_3^-(ac) + 2\,HO^-(ac)$
$E^\circ_B = +0.37\ V$

Los potenciales de reducción muestran que el perclorato es termodinámicamente un oxidante más débil cuando está en solución básica que en solución ácida.

16.11 Tendencias en las rapideces de las reacciones redox

Puntos clave: Las oxidaciones llevadas a cabo por los oxoaniones de los halógenos son más rápidas para los estados de oxidación más bajos; a su vez, las rapideces y la termodinámica de la oxidación aumentan en medio ácido.

Los estudios de los mecanismos indican que las reacciones redox de los oxoaniones de los halógenos son complicadas; sin embargo, a pesar de esta complejidad, existen algunos aspectos claros que resultan de gran ayuda para establecer tendencias en las rapideces de reacción. Estas correlaciones tienen un valor práctico y proporcionan algunas pistas acerca de los mecanismos involucrados.

La oxidación de muchas moléculas e iones por oxoaniones de los halógenos son más rápidas cuanto menor es el número de oxidación del halógeno. Generalmente las rapideces que se observan se apegan al orden siguiente:

$$ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- \approx ClO^- \approx Cl_2$$

$$BrO_4^- < BrO_3^- \approx BrO^- \approx Br_2$$

$$IO_4^- < IO_3^- < I_2$$

Por ejemplo, las soluciones acuosas que contienen Fe^{2+} y ClO_4^- son estables durante muchos meses en ausencia de oxígeno disuelto, pero una mezcla acuosa en equilibrio de HClO y Cl_2 oxida rápidamente al Fe^{2+}.

Los oxoaniones de los halógenos más pesados tienden a reaccionar más rápidamente, lo cual es particularmente notable para los elementos en sus estados de oxidación más altos:

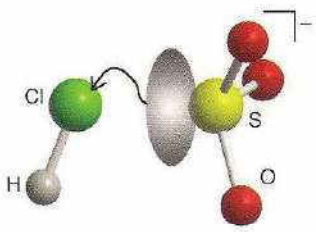
$$ClO_4^- < BrO_4^- < IO_4^-$$

Como ya se ha mencionado, los percloratos en solución acuosa diluida suelen ser poco reactivos, pero las oxidaciones con peryodato resultan ser suficientemente rápidas como para emplearlas en valoraciones. Aunque los detalles del mecanismo suelen ser complejos, la existencia de iones peryodato tetra y hexacoordinados muestra que el átomo de I en el peryodato es accesible a los nucleófilos.

Ya se ha visto que la tendencia termodinámica de los oxoaniones a actuar como agentes oxidantes aumenta conforme disminuye el pH; también se ha encontrado que sus rapideces de reacción se incrementan. Juntos, la cinética y el equilibrio químico hacen posible que se lleven a cabo oxidaciones que de otra forma serían muy difíciles; por ejemplo, la oxidación de halogenuros por iones BrO_3^- es de segundo orden con respecto al H^+:

$$\text{Rapidez} = k[BrO_3^-][X^-][H^+]^2$$

y por eso la rapidez aumenta cuando el pH disminuye. Se piensa que el ácido actúa protonando el grupo oxo del oxoanión, con lo cual promueve la ruptura del enlace oxígeno–halógeno. La protonación también aumenta la electrofilicidad del halógeno, como sucede con el HClO, donde el átomo de Cl puede ser considerado un electrófilo ante un agente oxidante que se le aproxime (**14**). Una ilustración del efecto de la acidez en la rapidez de reacción tiene lugar en algunos procedimientos analíticos en los que se utiliza una mezcla de H_2SO_4 y $HClO_4$ en las etapas finales de la oxidación de materia orgánica.



14

16.12 Propiedades redox de los estados de oxidación de los halógenos

Ya que se han esbozado las propiedades generales redox de los halógenos, se pueden considerar ahora las propiedades características y las reacciones de los estados de oxidación específicos, haciendo énfasis en el mecanismo de la reacción. Aunque en esta sección se estudian los óxidos de los halógenos, también conviene mencionar, con la finalidad de dar un panorama más completo, las propiedades redox de las especies de halógeno(0). En la figura 16.15 se muestra un resumen de algunas de las reacciones de interconversión de los oxoaniones y oxoácidos de cloro en sus diversos estados de oxidación. Un aspecto que debe resaltarse es el importante papel que tienen las reacciones electroquímicas y de desproporción en el esquema. Por ejemplo, en la figura se incluye la reacción de producción de Cl_2 a partir de la oxidación electroquímica del Cl^-, que fue presentada en la sección 16.1. Una vez que se obtiene Cl_2, la figura indica que dos reacciones sucesivas de desproporción conducen a la formación de la importante especie de Cl(V), el ion ClO_3^-. El mayor estado de oxidación del cloro, Cl(VII), se consigue mediante la oxidación electroquímica del ClO_3^- a ClO_4^-.

(a) Halógeno(0)

Punto clave: La desproporción de las moléculas de dihalógeno en solución acuosa genera la formación de especies +1 (XO^-) y −1 (X^-).

Una de las reacciones redox más características de los halógenos es la desproporción, que resulta termodinámicamente favorable para las soluciones básicas de Cl_2, Br_2 y I_2. Los equilibrios en solución básica son:

$$X_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \rightleftharpoons XO^-(ac) + X^-(ac) + H_2O(l) \qquad K = \frac{[XO^-][X^-]}{[X_2][OH^-]^2}$$

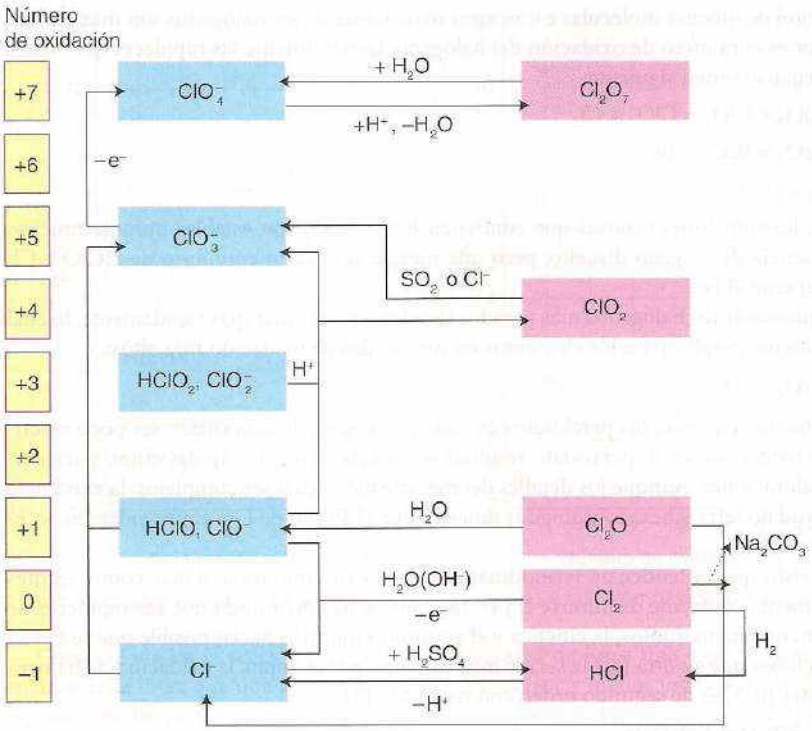


Figura 16.15 Interconversión de los estados de oxidación de compuestos importantes de cloro.

con $K = 7.5 \times 10^5$ para X = Cl, 2×10^8 para Br y 30 para I.[1]

La desproporción es mucho menos favorable en medio ácido, lo cual cabe esperar debido a que el H^+ es un producto de la reacción:

$$Cl_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \quad K = 3.9 \times 10^{-4}$$

Al parecer, el mecanismo de esta reacción involucra el ataque del H_2O a la molécula de Cl_2:

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow [H_2O{-}Cl{-}Cl] \rightarrow H^+ + [HO{-}Cl{-}Cl{-}]^- \rightarrow H^+ + HOCl + Cl^-$$

No se sabe si se llega a formar el complejo de Lewis $H_2O{-}Cl_2$. Según una de las interpretaciones, la transferencia de protón es tan rápida que la reacción da $HOCl_2^-$ directamente. El complejo $[HO{-}Cl{-}Cl]^-$ a lo más se trata de una especie transitoria, debido a que el Cl^- es desplazado rápidamente por el nucleófilo fuerte OH^-. La aportación importante de este mecanismo es que esta reacción puede tratarse mecanísticamente de un desplazamiento nucleofílico.

Debido a que las reacciones redox entre el HClO y el Cl_2 suelen ser rápidas, el Cl_2 en H_2O es muy utilizado como un oxidante fuerte y barato. En parte, la razón de su utilidad reside en el hecho de que el rápido equilibrio entre el ClO^- y el Cl_2 da lugar a varias posibles trayectorias mecanísticas. Por ejemplo, el complejo no lábil $[Fe(phen)_3]^{2+}$ reacciona más rapidamente con el Cl_2 que con el HClO debido a que el primero sufre más fácilmente una transferencia electrónica de esfera externa, mientras que el ClO^- o el HClO parecen necesitar de la separación previa del phen antes de un proceso redox de esfera interna. En otras situaciones, el HClO puede oxidar más fácilmente que el Cl_2. En general, los complejos acuo lábiles como el $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ reaccionan más rápido con el ClO^- que con el Cl_2.

Las constantes de los equilibrios para las hidrólisis de Br_2 y I_2 en solución ácida son menores que las del Cl_2, y ambos elementos permanecen inalterados cuando se disuelven en agua ligeramente acidificada. Como el F_2 es un agente oxidante mucho más fuerte que los otros halógenos, éste produce sobre todo O_2 y H_2O_2 cuando entra en contacto con el agua. Por ello, el ácido hipofluoroso, HFO, fue descubierto mucho tiempo después que los otros ácidos hipohalogenosos. El primer indicio de su existencia lo proporcionaron los estudios de espectroscopia IR de H_2O y F_2 atrapados en una matriz de N_2 congelado, a unos 20 K. Luego de este logro, el HFO final-

[1] Cuando se escriben las expresiones asociadas al equilibrio en solución acuosa, se sigue la convención usual de que la actividad del agua es 1, por lo que el H_2O no aparece en la constante de equilibrio.

Cuadro 16.5 Blanqueadores a base de cloro

Las sustancias que se utilizan como blanqueadores son agentes oxidantes muy poderosos. Como se mencionó en la sección 16.2, el poder oxidante de los oxoaniones de los halógenos aumenta conforme disminuye el número de oxidación del halógeno; por ello, no es sorprendente que los blanqueadores a base de cloro contengan a este elemento en un estado de oxidación bajo.

El cloro gaseoso es muy utilizado como blanqueador en la industria textilera y en el tratamiento de agua. El cloro en agua se desproporciona para producir el ion hipoclorito, ClO^-, y H^+, y las soluciones de hipoclorito tienen un amplio uso: las que tienen hasta 15% en masa de hipoclorito de sodio se utilizan como blanqueadores en las industrias textil, papelera y de lavandería, así como para desinfectar piscinas. El blanqueador de uso casero es una solución más diluida (5%) de NaOCl.

Otras sales de hipoclorito que también se usan son, por ejemplo, el hipoclorito de calcio, $Ca(ClO)_2$, empleado como un desinfectante en establos, fábricas de cerveza, en las industrias procesadoras de alimentos y en plantas embotelladoras; también se emplea en los removedores domésticos de moho. El *polvo blanqueador* es una mezcla de $Ca(ClO)_2$ y $CaCl_2$, y se usa en aplicaciones a gran escala, como la desinfección del agua del mar, de represas y de alcantarillas. También se usa para descontaminar áreas donde se han utilizado armas químicas, como el gas mostaza.

El dióxido de cloro gaseoso es muy utilizado como blanqueador en la industria de la pulpa de la madera, ya que con él se obtiene un papel mucho más blanco y fuerte que con otro tipo de blanqueadores. Contrariamente a lo que sucede con los blanqueadores oxidantes como el cloro, el ozono y el peróxido de hidrógeno, el ClO_2 no ataca a la celulosa, por lo cual se preserva la resistencia mecánica de la pulpa del papel. Los blanqueadores a base de cloro conllevan a la producción de compuestos orgánicos clorados, que son tóxicos. Los fenoles policlorados más tóxicos, como las dioxinas, son producidas en su mayor parte por el ClO_2, pero sus niveles de producción se pueden reducir drásticamente si se sustituye algo del ClO_2 por Cl_2.

mente fue aislado y caracterizado químicamente a principios de la década de los setenta mediante el control de la reacción de F_2 con hielo a −40° C, que produce el muy inestable HFO en un rendimiento aproximado del 50%:

$$F_2(g) + H_2O(s) \rightarrow HFO(g) + HF(g)$$

A 20° C, el producto tiene una vida media de 30 minutos y se descompone en O_2 y HF.

(b) Halógeno(I)

Puntos clave: El hipoclorito es un oxidante práctico; los iones hipohalogenito sufren reacciones de desproporción.

Las especies acuosas de Cl(I) ácido hipocloroso, HClO (la especie molecular angular H—O—Cl),[2] y los iones hipoclorito, ClO^-, son oxidantes prácticos que se utilizan en blanqueadores y desinfectantes de uso doméstico y como agentes oxidantes en el laboratorio (cuadro 16.5). Aunque durante muchos años se pensó que en el mecanismo de las reacciones de oxidación del HClO se presentaba una transferencia de átomos de O, los estudios mecanísticos sugieren fuertemente que lo que tiene lugar es una transferencia de Cl^+ en las reacciones del ClO^- y HClO. Por ejemplo, los datos cinéticos indican que el primer paso del mecanismo de la reacción entre el HOCl y el SO_3^{2-} es la transferencia de Cl^+ para producir el anión clorosulfato:

$$HClO(ac) + SO_3^{2-}(ac) \rightarrow OH^-(ac) + ClSO_3^-(ac)$$

El complejo activado que se forma se concibe como una especie que posee un puente de cloro $[HO—Cl—SO_3]^{2-}$ (como en **14**). Para explicar el resultado de esta reacción, se ha propuesto que el átomo de Cl sólo lleva seis electrones cuando se transfiere al SO_3^{2-}; de esta forma se da la transferencia efectiva de un ion Cl^+, aun cuando no se esté involucrando a un catión Cl^+ aislado. Esta etapa es seguida de la hidrólisis del clorosulfato, con lo que se producen iones sulfato y cloruro:

$$ClSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightarrow SO_4^{2-}(ac) + Cl^-(ac) + 2\,H^+(ac)$$

En las reacciones del HClO con otros aniones nucleofílicos se da también una transferencia de Cl^+ semejante. La rapidez de reacción con éstos, cuyo orden es

$$Cl^- < Br^- < I^- < SO_3^{2-} < CN^-$$

está relacionada con su nucleofilicidad. El fácil acceso al átomo electrofílico y sin impedimentos estéricos de Cl en el HClO parece ser uno de los aspectos que determinan que las reacciones redox de este compuesto sean tan rápidas, lo cual contrasta con las reacciones redox de los iones perclorato, mucho más lentas debido a que el acceso al átomo de Cl se halla bloqueado por los átomos de oxígeno que lo rodean.

[2] Los ácidos hipohalogenosos se denotan frecuentemente como HOX para enfatizar su estructura. En este texto se utiliza la fórmula HXO para hacer énfasis en su relación con los otros oxoácidos, HXO_n.

Los iones hipohalogenito sufren desproporción. Por ejemplo, el ion ClO^- se desproporciona en Cl^- y ClO_3^-:

$$3\ ClO^-(ac) \rightleftharpoons 2\ Cl^-(ac) + ClO_3^-(ac) \qquad K = 1.5 \times 10^{27}$$

Esta reacción (que se utiliza en la producción comercial de cloratos) es lenta a temperaturas iguales o menores a la ambiente para el ClO^-, pero mucho más rápida para el BrO^-. Para el IO^- es tan rápida, que este ion se ha detectado solamente como un intermediario de reacción.

(c) Halógeno(III)

Punto clave: Los iones halogenito sufren típicamente desproporción.

Tanto los iones clorito, ClO_2^-, como los bromito, BrO_2^-, son susceptibles a la desproporción; sin embargo, la rapidez de este proceso es fuertemente dependiente del pH. Por ello, para evitar su descomposición, el ClO_2^- (y en menor grado el BrO_2^-) deben ser manipulados en solución básica. En contraste, tanto el ácido cloroso, $HClO_2$, como el bromoso, $HBrO_2$ se desproporcionan rápidamente. Como lo indican las siguientes energías de Gibbs de reacción, la desproporción está termodinámicamente favorecida en solución ácida:

$$2\ HClO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HClO(ac) + ClO_3^-(ac) \qquad \Delta_r G^\ominus = -49\ kJ\ mol^{-1}$$
$$K = 3.9 \times 10^8$$
$$2\ HBrO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HBrO(ac) + BrO_3^-(ac) \qquad \Delta_r G^\ominus = -48\ kJ\ mol^{-1}$$
$$K = 2.6 \times 10^8$$

El yodo(III) es todavía menos estable, por lo que el HIO_2 sólo se ha identificado como una especie transitoria en solución acuosa.

Estas reacciones principales van acompañadas por otras secundarias; por ejemplo, la desproporción del $HClO_2$ para una amplia gama de condiciones de reacción, está bien descrita por la ecuación

$$4\ HClO_2(ac) \rightarrow 2\ H^+(ac) + 2\ ClO_2(ac) + ClO_3^-(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

Esta desproporción tan compleja se representa al centro de la figura 16.15. Debido a que se producen dos productos oxidados (ClO_2 y ClO_3^-), la ecuación se puede balancear de forma diferente al cambiar la proporción entre ellos. La proporción observada refleja las rapideces relativas de las reacciones secundarias.

(d) Halógeno(V)

Punto clave: Los iones clorato se desproporcionan cuando están en solución, a diferencia de los bromatos y los yodatos.

El diagrama de Frost para el cloro que se muestra en la figura 16.14 indica que los iones clorato, ClO_3^- son inestables y se desproporcionan tanto en solución ácida como básica:

$$4\ ClO_3^-(ac) \rightleftharpoons 3\ ClO_4^-(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta_r G^\ominus = -24\ kJ\ mol^{-1} \qquad K = 1.4 \times 10^{25}$$

Debido a que el $HClO_3$ es un ácido fuerte y a que esta reacción es lenta a valores de pH altos y bajos, los iones ClO_3^- se pueden manejar con facilidad en solución acuosa. Los bromatos y yodatos son estables termodinámicamente con respecto a la desproporción.

Ejemplo 16.4 Expresión de la descomposición del HFO

Ya se advirtió que el HFO es inestable en agua. Escriba ecuaciones plausibles que expliquen la descomposición del HFO(ac).

Respuesta Con excepción del flúor, todos los halógenos pueden tener estados de oxidación 0, +1 y +3. En parte, esta distinción es simplemente un artefacto de la regla para asignar el número de oxidación más negativo al elemento más electronegativo, si bien la más alta electronegatividad del flúor también se refleja en las propiedades químicas del HFO. Cabría esperar por ejemplo que este compuesto termodinámicamente inestable se transforme en compuestos

más estables, como HF, O_2, H_2O_2 y posiblemente OF_2. De hecho, algunos de estos productos se observan:

$$2\ HFO(ac) \rightarrow 2\ HF(ac) + O_2(g)$$

$$HFO(ac) + H_2O(l) \rightarrow H_2O_2(ac) + HF(ac)$$

En presencia de un exceso de flúor, se produce otra reacción:

$$F_2(ac) + HFO(ac) \rightarrow OF_2(ac) + HF(ac)$$

Autoevaluación 16.4 Utilice los potenciales estándar para decidir qué dihalógenos son termodinámicamente capaces de oxidar al H_2O a O_2. ¿Cuáles de estas reacciones son fáciles de llevar a cabo?

(e) Halógeno(VII)

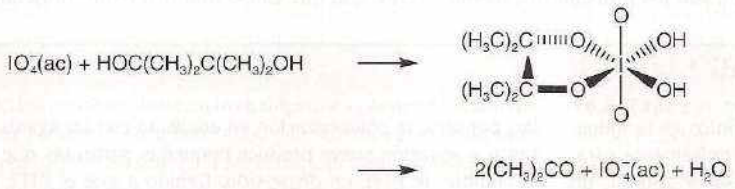
Punto clave: Las rapideces de las reacciones en las que el ClO_4^- actúa como un agente oxidante suelen ser lentas en medio básico, pero rápidas en medio ácido.

Aunque el ion perclorato, ClO_4^-, y el ion peryodato, IO_4^-, ya eran conocidos en el siglo XIX, el ion perbromato, BrO_4^-, no fue descubierto sino hasta finales de la década de los sesenta del siglo pasado. Esta diferencia es otro ejemplo de la inestabilidad de los compuestos en la que los elementos del periodo 4, arsénico, selenio y bromo, están en su máximo número de oxidación. El perbromato no es un producto fácil de conseguir comercialmente; puede sintetizarse por la acción del flúor sobre los iones bromato en solución acuosa básica:

$$BrO_3^-(ac) + F_2(g) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow BrO_4^-(ac) + 2\ F^-(ac) + H_2O(l)$$

De los tres iones XO_4^-, el BrO_4^- es el agente oxidante más fuerte. El hecho de que las propiedades del perbromato no coincidan con aquellas de sus congéneres halógenos se ajusta al patrón de anomalías químicas de los elementos del bloque *p* del periodo 4.

La reducción del BrO_4^- es más rápida que la del ClO_4^- debido a que en los iones perbromato la transferencia de electrones es más rápida (procede mediante un mecanismo de esfera externa); sin embargo, la reducción de los iones peryodato en medio ácido es, con mucho, la más rápida. Por eso, los peryodatos se utilizan en química analítica como agentes oxidantes en valoraciones y también en síntesis, en reacciones como la degradación oxidativa de dioles:



Ya se ha comentado acerca de la baja basicidad de Lewis del ClO_4^-, que determina su baja capacidad coordinante con iones acuometálicos, y del hecho de que el ClO_4^-, en combinación con muchos cationes reductores, forma compuestos metaestables que no reaccionan en condiciones suaves pero explotan si se les induce. No obstante, con ciertos agentes reductores, el ClO_4^- reacciona de manera suave en solución acuosa. El orden de reactividad observado frente a iones metálicos reductores es

$$Ru^{2+} > Ti^{3+} > Mo^{3+} > V^{2+} \approx V^{3+} > Cr^{2+} >> Fe^{2+}$$

En su mayor parte, esta serie concuerda con el valor del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes, Δ_o, pero no con los valores de $E^\ominus$ de los iones individuales. El decremento de la estabilidad a lo largo de la serie debido a los efectos del campo de los ligantes parece impedir la reducción del Cl(VII) al Cl(V).

El ácido perclórico anhidro es un oxidante particularmente agresivo que no debe permitirse que entre en contacto accidental con materia orgánica o con agentes reductores similares. La presencia de Cl_2O_7 como resultado del equilibrio

$$3\ HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_3O^+ + ClO_4^-$$

y, a elevadas temperaturas, la de los radicales ·OH, $\cdot ClO_3$ y $\cdot ClO_4$, parecen ser el origen de sus rápidas reacciones de oxidación.

Fluorocarbonos

Punto clave: Las moléculas de los fluorocarbonos y polímeros fluorocarbonados son resistentes a la oxidación, pero son atacadas por metales alcalinos.

La síntesis de compuestos fluorocarbonados tiene una gran importancia tecnológica debido a que tienen aplicaciones que van desde las cubiertas antiadherentes de los utensilios de cocina, pasando por los recipientes de laboratorio que son resistentes a los halógenos, hasta los volátiles fluorocarbonos que se utilizan como refrigerantes en los dispositivos de aire acondicionado y en los refrigeradores (cuadro 16.6). Los compuestos fluorocarbonados también han sido el tema central de muchas investigaciones en síntesis debido a que sus derivados tienen generalmente propiedades inusuales.

La reacción directa entre un hidrocarburo alifático con un fluoruro metálico oxidante produce enlaces fuertes C—F (456 kJ mol^{-1}) y genera HF como subproducto:

$$RH(l) + 2\ CoF_3(s) \rightarrow RF(l) + 2\ CoF_2(s) + HF(l) \quad R = \text{alquilo o arilo}$$

Cuando R es arilo, el CoF_3 produce un fluoruro cíclico saturado:

$$C_6H_6(l) + 18\ CoF_3(s) \rightarrow C_6F_{12}(l) + 18\ CoF_2(s) + 6\ HF(l)$$

El poderoso agente oxidante fluorinante que se utiliza en estas reacciones, el CoF_3, se regenera por medio de la reacción del CoF_2 con flúor:

$$2\ CoF_2(s) + F_2(s) \rightarrow 2\ CoF_3(s)$$

Otro método importante que se usa para la formación de enlaces C—F es el intercambio de halógenos por medio de la reacción de un fluoruro no oxidante, como el HF, con un derivado clorocarbonado, en presencia de un catalizador como SbF_5:

$$CCl_4(l) + HF(l) \rightarrow CCl_3F(l) + HCl(g)$$

$$CHCl_3(l) + 2\ HF(l) \rightarrow CHClF_2(l) + 2\ HCl(g)$$

Estos procesos se realizan en gran escala para producir los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que se emplean como fluidos refrigerantes, como propelentes en los productos en aerosol y como agentes de soplado que se utilizan para producir espumas sólidas plásticas ("foamy"). Estas aplicaciones se han prohibido en algunos países y también están siendo paulatinamente descontinuadas en el resto del mundo debido a la acción destructiva que tienen los CFC y los HCFC en la destrucción de la capa de ozono. Para reemplazarlos se han utilizado los hidrofluorocarbonos (HFC), lo que causó una inversión monetaria impor-

Cuadro 16.6 PTFE: un polímero de alta eficiencia

El politetrafluoroetileno, PTFE, es un producto único en la industria de los plásticos. Es químicamente inerte, térmicamente estable en un gran intervalo de temperaturas (–196 a 260°C), un excelente aislante eléctrico y tiene un bajo coeficiente de fricción. Es un sólido blanco que se obtiene de la polimerización del tetrafluoroetileno, TFE:

$$n\ CF_2{=}CF_2 \rightarrow (CF_2CF_2)n$$

El PTFE es un polímero caro debido al alto costo que implica la síntesis y purificación del monómero dentro de un proceso multietapas:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CaSO_4(ac) + 2\ HF(ac)$$

$$CH_4(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow CHCl_3(g) + 3\ HCl(g)$$

$$CHCl_3(g) + 2\ HF(g) \rightarrow CHClF_2(g) + 2\ HCl(g)$$

$$2\ CHClF_2(g) \xrightarrow{\Delta} CF_2{=}CF_2(g) + 2\ HCl(g)$$

Como en este proceso se generan HF y HCl, los reactores deben tener una cubierta de platino; además, como se producen muchos subproductos, la purificación del producto final es bastante compleja.

La polimerización del TFE se puede llevar a cabo de dos formas: por un lado, en la polimerización en solución con agitación vigorosa se produce una resina que se conoce como PTFE *granular*; por otro, la polimerización en emulsión con un agente dispersante y agitación suave produce pequeñas partículas que reciben el nombre de PTFE *en dispersión*. Debido a que el PTFE fundido no fluye, los métodos usuales para procesar polímeros no se pueden utilizar, y en vez de ellos se suelen emplear métodos para el procesamiento de metales. Por ejemplo, el PTFE en dispersión extruido en frío, el cual es un método para procesar el plomo.

Las propiedades remarcables del PTFE surgen de la cubierta protectora que forman los átomos de flúor sobre el esqueleto de carbono del polímero. Los átomos de flúor son del tamaño exacto para integrar una cubierta lisa, lo que reduce la energía superficial y conlleva a que tenga un coeficiente de fricción bajo, de allí sus conocidas propiedades antiadherentes. El PTFE tiene una gran cantidad de aplicaciones; por ejemplo, su baja conductividad eléctrica lo hace idóneo para la fabricación de cintas de aislar, cables eléctricos y cables coaxiales. Sus propiedades mecánicas hacen que se pueda utilizar en sellos herméticos, anillos para pistones, en dispositivos de carga para transportación, como material de embalaje, en la construcción de mangueras y en cintas para sellar (cintas de teflón). Algunas aplicaciones conocidas del PTFE son en las cubiertas antiadherentes en los utensilios de cocina y en la fabricación de telas porosas, como Gore-Tex®.

tante de las industrias debido a que, en contraste con la síntesis de CFC y HCFC que se lleva a cabo en un solo paso, la producción de HFC es un proceso complejo multietapas. Por ejemplo, la síntesis más utilizada para la producción de CF_3CH_2F, que es uno de los reemplazos preferidos de los CFC, es

$$CCl_2{=}CCl_2 \xrightarrow{HF+Cl_2} CClF_2CCl_2F \xrightarrow{\text{isomerización}} CF_3CCl_3 \xrightarrow{HF} CF_3Cl_2F \xrightarrow{H_2} CF_3CH_2F$$

Cuando se calienta, el diclorofluorometano se convierte en el monómero útil, C_2F_4:

$$2\ CHClF_2 \xrightarrow{600\text{-}800^\circ C} C_2F_4 + 2\ HCl$$

La polimerización del tetrafluoroetileno se lleva a cabo con un radical que actúa como iniciador:

$$n\ C_2F_4 \xrightarrow{ROO\cdot} (-CF_2{-}CF_2-)_n$$

El politetrafluoroetileno (PTFE) se vende con muchos nombres comerciales, uno de los cuales es Teflón (DuPont). Cuando se somete a altas temperaturas puede ser despolimerizado; este es el método más idóneo para preparar tetrafluoroetileno en el laboratorio:

$$(-CF_2{-}CF_2-)_n \xrightarrow{600^\circ C} n\ C_2F_4$$

Aunque el tetrafluoroetileno no es muy tóxico, un subproducto, el perfluoroisobutileno, sí lo es, y su presencia da lugar a que se tomen muchas precauciones en el manejo del tetrafluoroetileno crudo.

LECTURAS ADICIONALES

A.G. Massey, *Main group chemistry*. Wiley (2000).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998).

R.B. King (ed.), *Encyclopaedia of inorganic chemistry*. Wiley (2005).

N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann (1997).

P. Schimittinger, *Chlorine: principles and industrial practice*. Wiley-VCH (2000).

M. Howe-Grant, *Fluorine chemistry*. Wiley (1995).

EJERCICIOS

16.1 Sin consultar ningún material de referencia, represente a los halógenos y a los gases nobles en el orden en que aparecen en la tabla periódica e indique cómo varían: (a) el estado físico (s, l o g) a temperatura y presión ambientes, (b) la electronegatividad, (c) la dureza del ion halogenuro, y (d) el color.

16.2 Describa cómo se obtienen los halógenos a partir de los halogenuros que se presentan en la naturaleza y racionalice el método utilizando los potenciales estándar. De las ecuaciones químicas balanceadas y las condiciones de reacción donde se les requiera.

16.3 Represente una celda cloroalcalina. Escriba las semirreacciones e indique la dirección de difusión de los iones. De la ecuación química para la reacción no deseada que ocurriría si los iones OH^- migrasen a través de la membrana y hacia compartimiento del ánodo.

16.4 Represente la forma del orbital vacío σ^* de una molécula de dihalógeno y describa el papel que desempeña en la acidez de Lewis de los dihalógenos.

16.5 El trifluoruro de nitrógeno, NF_3, hierve a −129° C y carece de basicidad de Lewis. En contraste, el compuesto de menor masa molecular NH_3 hierve a −33° C y su carácter como base de Lewis es bien conocido. Describa (a) el origen de esta gran diferencia de volatilidades, y (b) el probable origen de la diferencia de basicidad.

16.6 Tomando en cuenta las analogías entre los halógenos y los seudohalógenos, escriba: (a) la ecuación balanceada de la probable reacción del cianógeno, $(CN)_2$, con hidróxido de sodio acuoso; (b) la ecuación de la probable reacción de un exceso de tiocianato con el agente oxidante $MnO_2(s)$ en solución acuosa ácida, y (c) una estructura plausible para el cianuro de trimetilsililo.

16.7 Se hacen reaccionar 1.84 g de IF_3 con 0.93 g de $[(CH_3)_4N]F$ para formar el producto X. (a) Identifique X; (b) utilice el modelo de RPECV para determinar las geometrías del IF_3 y del catión y anión en X; (c) prediga cuántas señales de RMN de ^{19}F se observarían en el IF_3 y en X.

16.8 Utilice el modelo RPECV para determinar las geometrías de $SbCl_5$, $FClO_3$ y $[ClF_6]^+$.

16.9 Indique el producto de la reacción entre ClF_5 y SbF_5.

16.10 Dibuje todos los isómeros de los complejos MCl_4F_2 y MCl_3F_3. Indique cuántos ambientes distintos para el flúor se podrían apreciar en los espectros de RMN de ^{19}F de cada isómero.

16.11 (a) Utilice el modelo de RPECV para determinar las probables geometrías de $[IF_6]^+$ e IF_7. (b) Escriba una ecuación química plausible para la preparación de $[IF_6][SbF_6]$.

16.12 Determine si la acción de cada uno de los siguientes solutos haría que el BrF_3 líquido aumentase su acidez o su basicidad de Lewis: (a) SbF_5, (b) SF_6, y (c) CsF.

16.13 Determine con cuál de los siguientes compuestos existe el riesgo de una explosión si se pone en contacto con BrF_3 y fundamente su respuesta: (a) SbF_5, (b) CH_3OH, (c) F_2, y (d) S_2Cl_2.

16.14 La formación de Br_3^- a partir del bromuro de tetraalquilamonio y Br_2 es sólo ligeramente exoérgica. Proporcione una ecuación (o escriba NR si no se lleva a cabo la reacción) para la interacción de $[NR_4][Br_3]$ con I_2 disueltos en CH_2Cl_2 y explique su razonamiento.

16.15 Explique por qué el CsI(s) es estable respecto a los elementos que lo forman, pero el $NaI_3(s)$ no.

16.16 Escriba estructuras de Lewis plausibles para: (a) ClO_2 y (b) I_2O_6. Determine sus geometrías y el grupo puntual asociado.

16.17 (a) Proporcione las fórmulas y las acideces relativas probables para el ácido perbrómico y el ácido peryódico. (b) ¿Cuál es el más estable?

16.18 (a) Describa la tendencia esperada en el potencial normal de un oxoanión en una solución si se disminuye el pH. (b) Para demostrar este fenómeno calcule el potencial de reducción del ClO_4^- a pH = 7 y compárelo con el valor a pH = 0 que se muestra en tablas.

16.19 Tomando en cuenta la influencia general que tiene el pH sobre los valores de los potenciales estándar de los oxoaniones, explique por qué un pH bajo promueve la desproporción de un oxoanión.

16.20 ¿Qué agente oxidante reacciona más fácilmente en solución acuosa diluida, el ácido perclórico o el ácido peryódico? Explique esta diferencia en términos mecanísticos.

16.21 (a) ¿Para cuál de los siguientes aniones la reacción de desproporción está favorecida termodinámicamente en solución ácida: OCl^-, ClO_2^-, ClO_3^- y ClO_4^-? (Si usted no conoce las propiedades de estos iones, infiéralas a partir de una tabla de potenciales estándar). (b) ¿Para cuáles de los casos favorables esta reacción es muy lenta a temperatura ambiente?

16.22 ¿Cuál de los siguientes compuestos presenta un riesgo de explosión? (a) NH_4ClO_3, (b) $Mg(ClO_4)_2$, (c) $NaClO_4$, y (d) $[Fe(H_2O)_6][ClO_4]_2$. Justifique su respuesta.

16.23 Utilice los valores de los potenciales estándar para determinar cuál de las siguientes especies será oxidada por iones ClO^- en medio ácido: (a) Cr^{3+}, (b) V^{3+}, (c) Fe^{2+}, y (d) Co^{2+}.

PROBLEMAS

16.1 Muchos de los ácidos y sales correspondientes a los números de oxidación positivos de los halógenos no están en el catálogo de uno de los principales proveedores de productos químicos a nivel internacional: (a) se encuentran disponibles $KClO_4$ y KIO_4, pero no $KBrO_4$; (b) tanto el $KClO_3$, como el $KBrO_3$ y el KIO_3 se encuentran disponibles; (c) se puede conseguir $NaClO_2$ y $NaBrO_2{\cdot}3H_2O$, pero no las sales de IO_2^-, y (d) las sales de ClO^- están en catálogo, pero no las análogas de bromo y yodo. Indique las causas probables por las que las sales mencionadas no se encuentran a la venta.

16.2 De las siguientes afirmaciones, identifique las que son incorrectas y escríbalas correctamente. (a) la oxidación de los halogenuros es el único método comercial para obtener halógenos, desde el F_2 al I_2; (b) el ClF_4 y el I_5^- son isolobales e isoestructurales; (c) los procesos de transferencia de átomos son comunes en los mecanismos de las reacciones de oxidación llevadas a cabo por los oxoaniones de los halógenos, y un ejemplo es la transferencia del átomo de O en la oxidación del SO_3^{2-} con ClO^-, y (d) el peryodato es un agente oxidante más práctico que el perclorato porque el primero se puede coordinar al agente reductor en el I(VIII) central, mientras que el Cl(VII) central en el perclorato es inaccesible a los agentes reductores.

16.3 La reacción de los iones I^- se utiliza frecuentemente para titular ClO^-, dando iones I_3^- (que tienen un color intenso), además de Cl^- y H_2O. Aunque nunca se demostró, se había pensado siempre que la reacción inicial procede mediante la transferencia de un átomo de O del Cl al I; sin embargo, actualmente se cree que la reacción se lleva a cabo mediante la transferencia de un átomo de Cl para formar ICl como intermediario (K. Kumar, R.A. Day y D.W. Margerum, *Inorg. chem.*, 1986, **25**, 4344). Elabore un resumen de las evidencias que sustentan una transferencia de Cl.

16.4 Dadas las longitudes de enlace y los ángulos en el I_5^+ (**9**), describa el enlace en términos de enlaces σ de dos y tres centros y también la estructura en términos del modelo de RPECV.

16.5 Hasta la publicación del trabajo de K.O. Christe (*Inorg. chem.*, 1986, **25**, 3721), el F_2 sólo se podía preparar electroquímicamente. Proporcione las ecuaciones químicas del método de Christe y elabore un resumen acerca del razonamiento en que se basan.

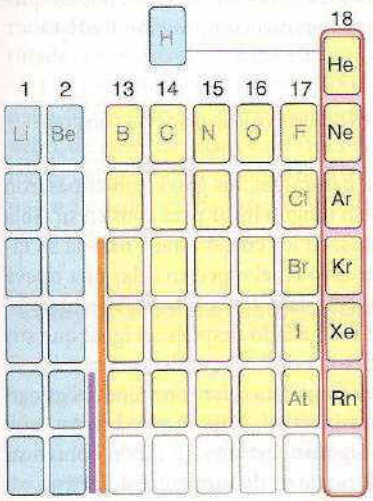
16.6 El uso de plantillas para sintetizar iones poliyoduro de cadena larga se describe en el trabajo de A.J. Blake y colaboradores (*Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 195). (a) Según los autores, ¿cuál ha sido la cadena de poliyoduro más larga que se pudo caracterizar? (b) ¿Cómo afecta la naturaleza del catión la estructura del polianión?; (c) ¿Cuál fue la plantilla que se utilizó para la síntesis de I_7^- e I_{12}^-? y (d) ¿Qué método espectroscópico se usó para caracterizar los polianiones?

16.7 Realice una revisión bibliográfica respecto a la fluoración del agua potable en su país. Elabore un resumen en el cual dé las razones que hay para seguir fluorando el agua y las mayores preocupaciones de las personas que se oponen a ello.

16.8 Escriba un resumen de los problemas ambientales asociados al uso industrial de blanqueadores basados en cloro y sugiera posibles soluciones.

Los elementos del grupo 18

17



El último grupo del bloque *p* contiene seis elementos que, debido a su baja reactividad, sólo forman un número de compuestos muy reducido. El descubrimiento de los elementos del grupo 18, de cuya existencia no se sospechó sino hasta finales del siglo XIX, dio lugar a que la tabla periódica tuviera que ser reconstruida, desempeñando desde entonces un papel primordial en el desarrollo de las teorías del enlace.

Los elementos

17.1 Presencia en la naturaleza y obtención

17.2 Usos

Compuestos de los elementos

17.3 Síntesis y estructura de fluoruros de xenón

17.4 Reacciones de los fluoruros de xenón

17.5 Compuestos con xenón y oxígeno

17.6 Compuestos organoxenónicos

17.7 Compuestos de coordinación

17.8 Otros compuestos de los gases nobles

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Todos los elementos del grupo 18 —helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón— son gases monoatómicos. Se constituyen como los elementos menos reactivos y a lo largo de los años se les han asignado diferentes nombres colectivos que han ido desechándose conforme han ido identificándose sus propiedades. Así pues, se les ha denominado *gases raros* y *gases inertes*; en la actualidad se les conoce como **gases nobles**. El primer nombre no es apropiado debido a que el argón dista de ser un gas raro (es sustancialmente más abundante que el CO_2 en la atmósfera). El segundo nombre tampoco es apropiado debido al descubrimiento de los compuestos de xenón. En contraste, al nombre actual de *gases nobles* sí se le acepta puesto que sugiere una reactividad baja pero significativa.

Los elementos

Punto clave: De todos los gases nobles, sólo el xenón forma una cantidad significativa de compuestos con flúor y oxígeno.

Las propiedades atómicas de los gases nobles se encuentran en la tabla 17.1. Entre sus características importantes destacan sus altas energías de ionización y sus afinidades electrónicas negativas. Estas dos características se pueden entender si se considera su configuración electrónica, ns^2np^6. Para todos ellos la afinidad electrónica es negativa debido a que un nuevo electrón tendría que ocupar, necesariamente, un orbital de una nueva capa. La primera energía de ionización es alta porque la carga nuclear efectiva se vuelve muy pronunciada hacia la extrema derecha en un periodo.

El gas noble que tiene una química más amplia es el xenón. Los números de oxidación más importantes que presenta este elemento en los compuestos que forma son +2, +4 y +6, habiéndose encontrado en dichos compuestos enlaces Xe—F, Xe—O, Xe—N, Xe—C y Xe—metal. El

Tabla 17.1 Selección de algunas propiedades de los elementos

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Radio covalente/pm	99	160	192	197	217	
Punto de fusión/° C	−270	−249	−189	−157	−112	−71
Punto de ebullición/° C	−269	−246	−186	−152	−108	−62
Afinidad electrónica/(kJ mol^{-1})	−48.2	−115.8	−96.5	−96.5	−77.2	
Primera energía de ionización/(kJ mol^{-1})	2370	2080	1520	1350	1170	1040

xenón puede comportarse como un ligante. Las propiedades químicas del kriptón, el vecino más ligero del xenón, son mucho más limitadas. El estudio de la química del radón, como acontece con el ástato, está restringido debido a su alta radiactividad.

Cuando se congelan en presencia de agua y a altas presiones, el argón, el kriptón y el xenón forman clatratos (véase el cuadro 13.2). En estas entidades los átomos de los gases nobles quedan alojados en estructuras tridimensionales de hielo que tienen una composición $E{\cdot}6H_2O$.

17.1 Presencia en la naturaleza y obtención

Puntos clave: Los gases nobles son monoatómicos; el radón es radiactivo y se dispersa con gran facilidad porque es un gas.

Debido a su baja reactividad y a su poca abundancia en la naturaleza, los gases nobles pasaron desapercibidos hasta finales del siglo XIX. Mendeleev no dejó ningún lugar para ellos en su tabla periódica porque las regularidades entre los otros elementos, en los cuales estaba basada su tabla, no sugerían su existencia. Sin embargo, en 1868 se observó en el espectro solar una nueva línea que no pudo ser asignada a ningún elemento conocido hasta entonces. A final de cuentas, esta línea fue atribuida a un nuevo elemento, el helio, que fue hallado después, al igual que sus congéneres, en la Tierra. A estos nuevos elementos se les dieron nombres que reflejan su curiosa naturaleza; el nombre del helio proviene del griego *helios*, que significa sol; neón viene del griego *neos*, que quiere decir nuevo; argón de *argos*, que significa inactivo; kriptón por *kryptos*, que quiere decir escondido, y xenón por la palabra *xenos*, que significa extraño. El radón obtuvo su nombre del elemento radio, ya que es un producto secundario de su decaimiento radiactivo.

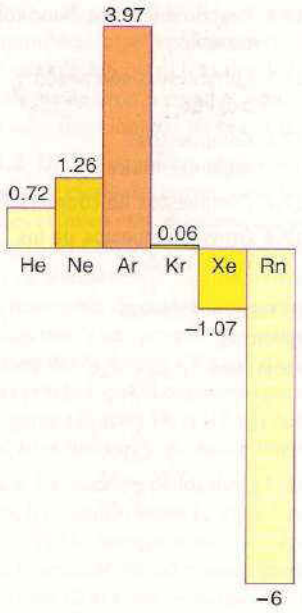


Figura 17.1 Abundancia de los gases nobles en la corteza terrestre, $\log_{10}$ (partes por millón por volumen en la atmósfera).

El helio forma el 23% en masa del universo y del Sol, y es el segundo elemento más abundante después del hidrógeno. A diferencia de los átomos de los otros gases nobles, los átomos de helio son demasiado ligeros como para ser retenidos por el campo gravitacional de la Tierra, por lo que que la mayor parte del helio en este planeta (cinco partes por millón por volumen) proviene de las emisiones α que se originan en el decaimiento de los elementos radiactivos. En algunos depósitos de gas natural (principalmente en Estados Unidos y Europa del este) se pueden encontrar altas concentraciones de helio —hasta un 7% en masa— de donde puede extraerse mediante destilación a baja temperatura. Un pequeño porcentaje del helio terrestre proviene del Sol, de las partículas α del viento solar. Todos los restantes gases nobles se encuentran en la atmósfera. Las abundancias del argón (0.94% en volumen) y del neón (1.5×10^{-3}%) en la corteza terrestre son más altas que la de otros elementos en la corteza terrestre que se consideran como "más familiares", como el arsénico y el bismuto (figura 17.1). El xenón y el radón son los elementos más raros del grupo. El radón es un producto del decaimiento radiactivo y, como su número atómico es mayor que el del plomo, es inestable y contribuye con alrededor del 50% de la radiación de fondo. El neón, el argón, el kriptón y el xenón se extraen del aire líquido por destilación a baja temperatura.

Todos los elementos del grupo 18 son gases monoatómicos a temperatura ambiente. En la fase líquida se forman, en bajas concentraciones, dímeros que se mantienen juntos gracias a las fuerzas de dispersión. Los bajos puntos de ebullición de los gases nobles más ligeros (tabla 17.1) se deben a la naturaleza débil de estas fuerzas entre los átomos y a la ausencia de otro tipo de fuerzas que los unan. Cuando el helio se enfría por debajo de 2.178 K sufre una transición de fase a una segunda fase líquida, conocida como **helio-II**, la cual se clasifica como un superfluido debido a que fluye sin viscosidad aparente. El helio sólido sólo se puede formar bajo gran presión.

17.2 Usos

Puntos clave: El helio es utilizado como un gas inerte y como una fuente de luz en láseres y lámparas de descarga eléctrica; el helio líquido es un refrigerante de muy baja temperatura.

A causa de su baja densidad y su naturaleza no combustible, el helio se utiliza para inflar globos y zeppelines. Su punto de ebullición tan bajo permite que se le pueda utilizar en tecnología criogénica y como refrigerante de muy baja temperatura; además, es el refrigerante de los imanes superconductores que se usan tanto en la espectroscopia de RMN como en IRM (imagenología por resonancia magnética). También se emplea para proporcionar una atmósfera inerte para el crecimiento de cristales de materiales semiconductores como el silicio, y mezclado con el O_2 en una proporción de 4:1, para generar una atmósfera artificial para los buzos.

Por su parte, el argón es muy utilizado para proveer una atmósfera inerte en la síntesis de compuestos sensibles al aire, así como para generar una cubierta protectora de gas inerte que proteja a los metales de la oxidación cuando se sueldan; también se usa como refrigerante criogénico.

El radón, que se obtiene como subproducto en las plantas de energía nuclear y que se genera a partir del decaimiento radiactivo del uranio y el torio que se encuentran en la naturaleza, es peligroso para la salud debido a la radiación nuclear ionizante que produce. Por lo general, es un contribuyente menor de la radiación de fondo proveniente de los rayos cósmicos y de las fuentes terrestres; no obstante, en las regiones donde el suelo, las rocas del subsuelo o los materiales de construcción contienen concentraciones significativas de uranio, es posible hallar cantidades excesivas de este gas en edificaciones.

Los gases nobles son muy utilizados en diversas fuentes luminosas, incluidas las convencionales (luces de neón, lámparas fluorescentes, lámparas flash de xenón) y las de láser (de helio-neón, de iones de argón y de iones de kriptón). En cada caso, una descarga eléctrica que pasa a través del gas ioniza algunos de los átomos y promueve que tanto iones como átomos neutros pasen a estados excitados que entonces emiten radiación electromagnética cuando regresan a su estado energético más bajo.

Compuestos de los elementos

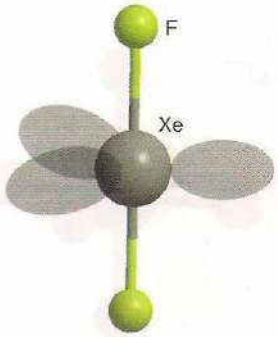
Desde su descubrimiento, la reactividad de los gases nobles fue investigada —si bien de manera esporádica—, pero todos los intentos para formar compuestos con ellos fueron infructuosos. Hasta el decenio de 1960, los únicos compuestos conocidos eran especies diatómicas inestables, como He_2^+ y Ar_2^+, que sólo pudieron ser detectadas espectroscópicamente; sin embargo, en marzo de 1962 Neil Bartlett, entonces en la Universidad de British Columbia, observó la reacción de un gas noble. El informe de Bartlett, junto con otro del grupo de Rudolf Hoppe, de la Universidad de Munster, que apareció unas cuantas semanas después, desató una incesante investigación acerca del tema en todo el mundo. En sólo un año se sintetizaron y caracterizaron varias series de fluoruros y oxocompuestos de xenón. Aunque este campo de investigación puede parecer limitado, en años recientes se han hecho grandes progresos y se han preparado compuestos con enlaces con nitrógeno, carbono y metales.

17.3 Síntesis y estructura de fluoruros de xenón

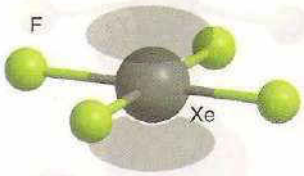
Punto clave: El xenón reacciona con el flúor para formar XeF_2, XeF_4 y XeF_6.

La motivación de Bartlett por estudiar al xenón se basó en las observaciones de que el PtF_6 puede oxidar al O_2 para formar un sólido y de que la energía de ionización del xenón es similar a la del oxígeno molecular. De hecho, la reacción del xenón con el PtF_6 da un sólido, pero resulta compleja y la formulación del producto (o productos) no es clara. La reacción directa del xenón con el flúor conduce a la formación de una serie de compuestos con números de oxidación +2 (XeF_2), +4 (XeF_4) y +6 (XeF_6).

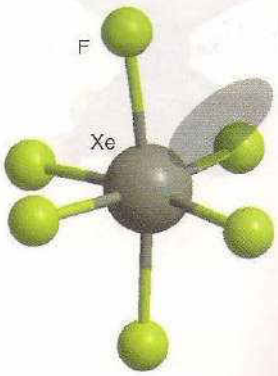
Las moléculas de XeF_2, XeF_4 y XeF_6 poseen geometría lineal (**1**), plana cuadrada (**2**) y de octaedro distorsionado (**3**), respectivamente. El XeF_6 sólido es el más complejo y está conformado por cationes XeF_5^+ puenteados por iones fluoruro; en solución, éste forma tetrámeros de fórmula Xe_4F_{24}. Las primeras dos estructuras son compatibles con el modelo de RPECV de un átomo de Xe con cinco y seis pares electrónicos, respectivamente, los cuales tienen una semejanza molecular, electrónica y estructural con los aniones polihalogenuro isoelectrónicos I_3^- y ClF_4^- (sección 16.7). Las estructuras del XeF_2 y XeF_4 están bien caracterizadas por métodos espectroscópicos y de difracción. Por otra parte, mediciones similares realizadas con el XeF_6 en fase gaseosa llevan a la conclusión de que esta molécula es fluxional. Los espectros de infrarrojo y de difracción de electrones de la molécula de XeF_6 muestran que existe una distorsión en uno de los ejes de orden 3, lo cual sugiere que una de las caras triangulares formada por átomos de



1 XeF_2



2 XeF_4



3 XeF_6

F se abre para alojar un par de electrones sin compartir, como se muestra en (3). Una interpretación indica que el proceso fluxional surge a partir de la migración del par de electrones sin compartir de una cara triangular a otra.

Los fluoruros de xenón se sintetizan a partir de las reacciones directas de los elementos involucrados. Para ello, generalmente se utiliza un recipiente de níquel dispuesto con una cubierta protectora de NiF_2 formada por exposición breve del recipiente al F_2 gaseoso. Este tratamiento previo también elimina el óxido de la superficie del recipiente de níquel, que de otra manera reaccionaría con los fluoruros de xenón. Las condiciones de la síntesis que se indican en las ecuaciones siguientes indican que la formación de los halogenuros superiores se favorece con una mayor proporción de flúor y mayor presión total:

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow{400°\,C,\,1\,atm} XeF_2(g) \quad \text{(exceso de Xe)}$$

$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \xrightarrow{600°\,C,\,6\,atm} XeF_4(g) \quad (Xe:\,F_2 = 1:5)$$

$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \xrightarrow{300°\,C,\,60\,atm} XeF_6(g) \quad (Xe:\,F_2 = 1:20)$$

También es posible llevar a cabo la síntesis del XeF_2 a través del método de "colóquelo en la ventana y abandónelo": si se colocan xenón y flúor en un tubo de vidrio sellado (en condiciones rigurosamente anhidras para evitar la formación de HF que pueda concomitantemente atacar al vidrio) y luego, se expone a la luz solar el tubo así dispuesto, a medida que avanza la reacción poco a poco se van formando los bellos cristales de XeF_2. Para entender esto, debe recordarse que el flúor sufre fotodisociación (capítulo 16) y que en esta síntesis son los átomos de F fotoquímicamente generados los que reaccionan con los átomos de Xe.

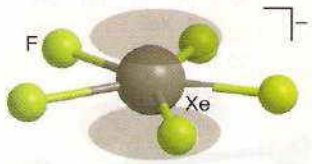
17.4 Reacciones de los fluoruros de xenón

Puntos clave: Los floruros de xenón son fuertes agentes oxidantes y forman complejos con F^- como XeF_5^-, XeF_7^- y XeF_8^{2-}; dichos compuestos se utilizan en la preparación de compuestos que contienen enlaces Xe—O y Xe—N.

Las reacciones de los fluoruros de xenón son similares a las de los compuestos interhalogenados con números de oxidación altos, y las reacciones redox y las de metátesis son las que dominan. Una reacción importante del XeF_6 es la de metátesis con óxidos:

$$XeF_6(s) + 3\,H_2O(l) \rightarrow XeO_3(ac) + 6\,HF(g)$$

$$2\,XeF_6(s) + 3\,SiO_2(s) \rightarrow 2\,XeO_3(s) + 3\,SiF_4(g)$$



4 XeF_5^-

Otra propiedad química importante de los halogenuros de xenón es su alto poder oxidante:

$$2\,XeF_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Xe(g) + 4\,HF(g) + O_2(g)$$

$$XeF_4(s) + Pt(s) \rightarrow Xe(g) + PtF_4(s)$$

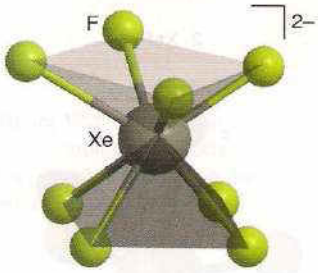
Al igual que ocurre con los interhalogenados, los fluoruros de xenón reaccionan con ácidos de Lewis fuertes para formar cationes de xenón fluorados:

$$XeF_2(s) + SbF_5(l) \rightarrow [XeF]^+[SbF_6]^-(s)$$

Estos cationes se asocian al contraión por medio de puentes de F^-.

Otra similitud con los compuestos interhalogenados es la reacción del XeF_4 con la base de Lewis F^- en solución de acetonitrilo (cianometano, CH_3CN) para producir el ion XeF_5^-:

$$XeF_4 + [N(CH_3)_4]F \rightarrow [N(CH_3)_4][XeF_5]$$



5 XeF_8^{2-}

El XeF_5^- es un ion planar pentagonal, y bajo los argumentos del modelo de RPECV los dos pares electrónicos del Xe ocupan posiciones axiales. De manera similar, desde hace mucho tiempo se sabe que la reacción entre el XeF6 y alguna fuente de F^- produce los iones XeF_7^- o XeF_8^{2-}, dependiendo de la proporción de fluoruro utilizada. Sólo se conoce la forma del XeF_8^{2-}: se trata de un antiprisma cuadrado (**5**), que resulta difícil de conciliar con el modelo de RPECV, ya que tal forma no dispone de una posición para el par de electrones no compartido del Xe.

Los fluoruros de xenón son la clave para preparar compuestos de los gases nobles con elementos diferentes al flúor y al oxígeno.* La reacción de los nucleófilos con los fluoruros de xe-

* *N. del R. T.*: Sólo muy recientemente (en algunos catálogos de productos químicos desde 2007) el XeF_2 está disponible de manera comercial.

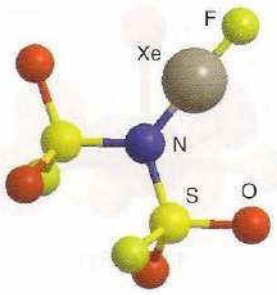
nón tiene una gran utilidad estratégica para la síntesis de dichos tipos de enlace. Por ejemplo, la reacción

$$XeF_2 + NH(SO_2F)_2 \rightarrow FXeN(SO_2F)_2 + HF$$

procede gracias a la gran estabilidad del producto HF y a la energía de formación del enlace Xe—N (**6**). Un ácido de Lewis fuerte como el AsF_5 puede extraer iones F^- del producto de esta reacción para formar el catión $[XeN(SO_2F)_2]^+$. Otra ruta de síntesis para obtener enlaces Xe—N consiste en hacer reaccionar algún fluoruro con un ácido de Lewis fuerte:

$$XeF_2 + AsF_5 \rightarrow [XeF][AsF_6]$$

seguida por la introducción de una base de Lewis, como el CH_3CN, para generar $[CH_3CNXeF][AsF_6]$.



6 $FXeN(SO_2F)_2$

17.5 Compuestos con xenón y oxígeno

Punto clave: Los óxidos de xenón son inestables y altamente explosivos.

Los óxidos de xenón son compuestos endoérgicos ($\Delta_f G^\ominus > 0$) y no pueden ser preparados por la interacción directa de los elementos; a su vez, los óxidos y los oxofluoruros se preparan por la hidrólisis de los fluoruros de xenón:

$$XeF_6(s) + 3\ H_2O(l) \rightarrow XeO_3(s) + 6\ HF(ac)$$

$$3\ XeF_4(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow XeO_3(s) + 2\ Xe(g) + \tfrac{3}{2}\ O_2(g) + 12\ HF(ac)$$

$$XeF_6(s) + H_2O(l) \rightarrow XeOF_4(s) + 2\ HF(ac)$$

El trióxido de xenón piramidal, XeO_3 (**7**), representa un serio riesgo debido a que este compuesto endoérgico es altamente explosivo. Cuando se encuentra en disolución ácida se comporta como un agente oxidante muy fuerte, con $E^\ominus(XeO_3, Xe) = +2.10$ V. En disolución básica, el oxoanión de Xe(VI), $HXeO_4^-$, se descompone lentamente mediante una desproporción acoplada con oxidación del agua para formar un ion perxenato con Xe(VIII), XeO_6^{4-} y xenón:

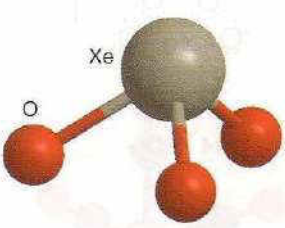
$$2\ HXeO_4(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow XeO_6^{4-}(ac) + Xe(g) + O_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Los perxenatos de diversos cationes metálicos alcalinos han podido ser preparados a partir del tratamiento del XeO_3 con ozono en condiciones básicas. Dichos compuestos, que son sólidos cristalinos de color blanco formados por unidades octaédricas de XeO_6^{4-} (**8**), son agentes oxidantes muy fuertes cuando están en disolución ácida acuosa:

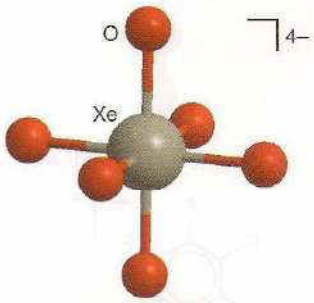
$$2\ H_2XeO_6 + 2\ H^+(ac) \rightarrow 2\ HXeO_4^- + O_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

El tratamiento de Ba_2XeO_6 con ácido sulfúrico concentrado produce el único otro óxido de xenón conocido, el XeO_4 (**9**), que es un gas explosivamente inestable.

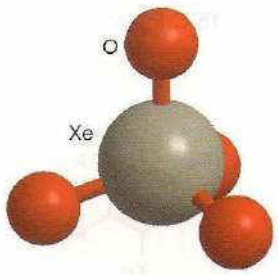
El oxofluoruro $XeOF_2$ tiene una forma de T (**10**), mientras que el XeO_3F_2 es dipiramidal trigonal (**11**). La molécula de $XeOF_4$ (**12**), que tiene una geometría pirámidal cuadrada, posee propiedades físicas y químicas muy semejantes al IF_5. Cuando se disuelven en él fluoruros de los



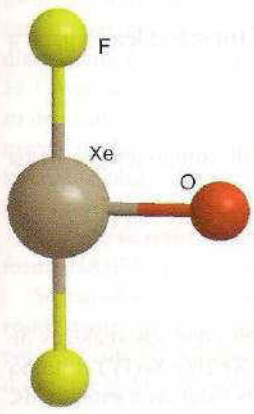
7 XeO_3



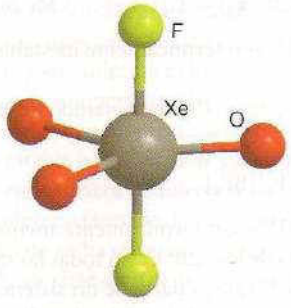
8 XeO_6^{4-}



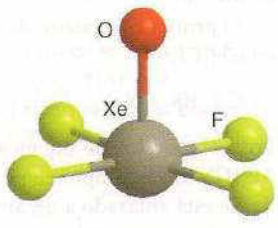
9 XeO_4



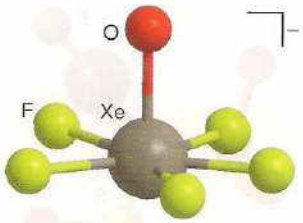
10 $XeOF_2$



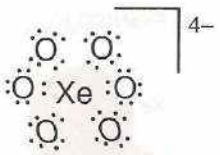
11 XeO_3F_2



12 $XeOF_4$



13 $XeOF_5^-$



14 XeO_6^{4-}

metales alcalinos, se forman iones fluoruro solvatados, $F^-{\cdot}3XeOF_4$. Si se intenta remover una unidad de $XeOF_4$ del solvato, se obtiene $XeOF_5^-$ (**13**), que es piramidal pentagonal.

Ejemplo 17.1 Descripción de la síntesis y la estructura de un compuesto de un gas noble

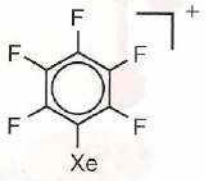
(a) Describa un procedimiento para la síntesis de perxenato de potasio a partir de xenón y cualquier reactivo que considere necesario. (b) Utilice la teoría de RPECV para determinar la probable estructura del ion perxenato.

Respuesta (a) Los compuestos con enlaces Xe—O son endoérgicos, así que no pueden prepararse por reacción directa entre el xenón y el oxígeno. La hidrólisis del XeF_6 produce XeO_3 que, como se describió en el texto, sufre una reacción de desproporción cuando está en disolución básica para dar el anión perxenato, XeO_6^{4-}. Por tanto, se deberá llevar a cabo una reacción entre el xenón y un exceso de F_2 a 300° C y 6 MPa en un recipiente de níquel; el XeF_6 resultante podría entonces ser convertido en el perxenato en un paso al exponerlo a una disolución acuosa de KOH. Finalmente, el perxenato de potasio resultante (que es un hidrato) se cristaliza. (b) En (**14**) se muestra una estructura de Lewis del ion perxenato. Con seis pares de electrones alrededor del átomo de Xe, el modelo de RPECV predice un arreglo octaédrico para los pares enlazantes y una estructura global octaédrica.

Autoevaluación 17.1 Escriba una ecuación balanceada para la descomposición de los iones xenato en disolución básica para la producción de iones perxenato, xenón y oxígeno.

17.6 Compuestos organoxenónicos

Punto clave: Los compuestos de organoxenón se pueden preparar por la xenodesborilación de un compuesto organoborado.



15 $C_6F_6Xe^+$

El primer compuesto con enlaces Xe—C fue descrito en 1989. Desde entonces, se ha preparado una gran variedad de compuestos organoxenónicos. Las mejores rutas de síntesis para obtener compuestos organoxenónicos son a través de los fluoruros XeF_2 y XeF_4.

Las sales de organoxenón(II) se pueden preparar a partir de la **xenodesborilación** (la sustitución de boro por xenón) de boranos. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)borano reacciona con el XeF_2 en diclorometano para producir fluoroboratos de arilxenón(II) (**15**):

$$(C_6F_5)_3B + XeF_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [C_6F_5Xe]^+ + [(C_6F_5)_nBF_{4-n}]^- \quad n = 1, 2$$

Cuando esta reacción se lleva a cabo en HF anhidro, todos los grupos C_6F_5 se transfieren al Xe:

$$(C_6F_5)_3B + 3\ XeF_2 \xrightarrow{HF} 3\ [C_6F_5Xe]^+ + [BF_4]^- + 2\ [F(HF)_n]^-$$

Una ruta general de síntesis que puede usarse para introducir otros grupos orgánicos utiliza difluoroboranos, RBF_2:

$$RBF_2 + XeF_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [RXe]^+ + [BF_4]^-$$

Además de la xenodesborilación, los compuestos de organoxenón(II) (**16**) se pueden preparar a partir de $C_6F_5SiMe_3$:

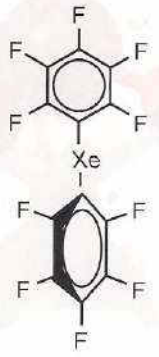
$$3\ C_6F_5SiMe_3 + 2\ XeF_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} Xe(C_6F_5)_2 + C_6F_5XeF + 3\ Me_3SiF$$

Los compuestos de organoxenón(II) son térmicamente inestables y se descomponen por arriba de los −40° C.

El primer compuesto de organoxenón(IV) fue obtenido de la reacción entre XeF_4 y $C_6F_5BF_2$ en CH_2Cl_2:

$$C_6F_5BF_2 + XeF_4 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [C_6F_5XeF_2][BF_4]$$

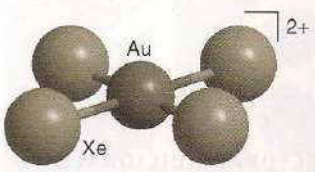
Los compuestos de organoxenón(IV) son térmicamente menos estables que sus análogos de Xe(II) y se descomponen por arriba de los −20° C. En todas las sales de Xe(II) y Xe(IV) el átomo de Xe está enlazado a un átomo de C que es parte de un sistema π. Los sistemas π extendidos, como los grupos arilo, incrementan la estabilidad del enlace Xe—C. Esta estabilidad se favorece aún más por la presencia de sustituyentes electroatractores (como el flúor) en el grupo arilo.



16 $Xe(C_6F_5)_2$

17.7 Compuestos de coordinación

Puntos clave: El argón, el xenón y el kriptón forman compuestos de coordinación que generalmente son estudiados al aislarse en matrices; la estabilidad de los complejos disminuye en el orden Xe > Kr > Ar.

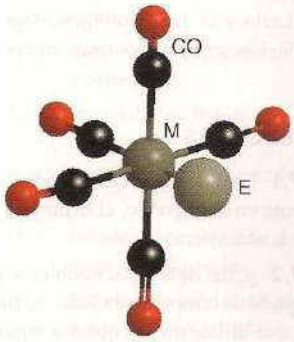


17 $[AuXe_4]^{2+}$

Los compuestos de coordinación de los gases nobles se conocen desde mediados de los setenta del siglo pasado. El primer compuesto de coordinación estable de un gas noble que se sintetizó fue el $[AuXe_4]^{2+}[SbF_{11}]^{2-}$, en el que el catión $[AuXe_4]^{2+}$ presenta una geometría plana cuadrada (**17**). Este compuesto se prepara a partir de la reducción del AuF_3 mediante HF/SbF_5 en xenón elemental, formándose cristales de color rojo oscuro que son estables hasta los –78° C. De manera alternativa, la adición de Xe a una solución de Au^{2+} en HF/SbF_5 genera una disolución de color rojo oscuro que es estable hasta los –40° C. Esta solución es estable a temperatura ambiente bajo una presión de xenón de 1 MPa (alrededor de 10 atm). Durante la reducción del Au^{3+} a Au^{2+}, la extrema acidez de Brønsted del HF/SbF_5 (sección 14.7b) es esencial, y el papel de los protones se puede apreciar mejor si se observa la reacción global:

$$AuF_3 + 6\,Xe + 3\,H^+ \xrightarrow{HF/SbF_5} [AuXe_4]^{2+} + Xe_2^+ + 3\,HF$$

También se detectan cristales verdes de $[Xe_2]^{2+}[Sb_4F_{21}]^-$ a –60° C. La distancia de los enlaces Xe—Xe es de 309 pm y constituye la distancia homonuclear más larga que se conoce para un elemento del grupo principal.



18 $[M(CO)_5E]$, E=Ar, Kr, Xe

Muchos complejos de los gases nobles son especies transitorias que han sido caracterizadas por aislamiento en matriz. El complejo $Fe(CO)_4Xe$ se forma cuando se fotoliza al $Fe(CO)_5$ en xenón sólido a 12 K. De manera similar, cuando se fotolizan compuestos de fórmula $M(CO)_6$ (donde M = Cr, Mo o W) en argón, kriptón o xenón sólidos a 20 K (donde E será entonces igual a Ar, Kr o Xe, respectivamente) se forma un complejo de fórmula $M(CO)_5E$. Otro método para preparar estos compuestos consiste en generarlos en atmósferas de argón, kriptón o xenón. El complejo de Xe también se puede aislar de xenón líquido. Las estabilidades de los complejos disminuyen en el orden W > Mo ≈ Cr y Xe > Kr > Ar. Los complejos son octaédricos (**18**) y se cree que el enlace involucra interacciones entre orbitales *p* del gas noble y los orbitales de los grupos CO ecuatoriales. Por ello, se considera que los gases nobles pueden ser utilizados potencialmente como ligantes y hasta han sido caracterizados plenamente como tales (incluido por RMN, sección 21.17).

Cuando se fotolizan $[Rh(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_2]$ o $[Rh(\eta^5\text{-}Cp^*)(CO)_2]^{2+}$ en xenón o kriptón supercrítico a temperatura ambiente, se forman los complejos $[Rh(\eta^5\text{-}Cp)(CO)E]$ y $[Rh(\eta^5\text{-}Cp^*)(CO)E]$,* donde E = Xe o Kr. Los complejos de η^5-Cp* son menos estables que los análogos η^5-Cp, en tanto que para el gas noble, los complejos de Kr son menos estables que los de Xe.

17.8 Otros compuestos de los gases nobles

Punto clave: Aunque se conocen fluoruros de kriptón y radón, sus propiedades químicas son mucho menos extensas que las del xenón.

El radón tiene una energía de ionización menor que el xenón, por lo que se podría esperar que formase compuestos más fácilmente. Existen pruebas de la formación del RnF_2 y de compuestos catiónicos como $[RnF^+][SbF_6^-]$, pero su caracterización detallada se ve frenada debido a su radiactividad. El kriptón tiene una energía de ionización mucho mayor que la del xenón (tabla 17.1) y su capacidad para formar compuestos es mucho más limitada. Para preparar el difluoruro de kriptón, KrF_2, se hace pasar una descarga eléctrica o radiación ionizante a través de una mezcla de flúor y kriptón a temperaturas bajas (–196° C). Como el XeF_2, el compuesto de kriptón es un sólido volátil e incoloro, y su molécula es lineal. Se trata de un compuesto endoérgico muy reactivo que debe conservarse a temperatura muy baja.

Cuando se realiza la fotólisis del HF monomérico en argón sólido y luego se lleva a 18 K, se forma HArF. Este compuesto es estable hasta los 27 K y contiene a los iones HAr^+ y F^-.

Se han observado complejos endoédricos de fulereno —en los que el átomo o ion "huésped" reside dentro de la cavidad del fulereno (sección 13.4)— para C_{60}^{n+} y C_{70}^{n+} (n = 1, 2 o 3) con He y para C_{60}^+ con Ne. Aunque todavía no se ha observado, los cálculos de orbitales moleculares indican que el Ar debe ser capaz de alojarse dentro de la cavidad del C_{60}^+.

* *N. del R. T.*: Cp* = pentametilciclopentadienilo.

Aparte de los complejos con el fulereno, de las especies transitorias identificadas en haces moleculares o de los complejos de van der Waals en fase gaseosa, no se conocen compuestos para el He . Los cálculos teóricos predicen, no obstante, que el HeBeO debe de ser un compuesto exoérgico,

LECTURAS ADICIONALES

A.G. Massey, *Main group chemistry*. Wiley (2000).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*. Oxford University Press (1998).

R.B. King (ed.), *Encyclopaedia of inorganic chemistry*. Wiley (2005).

M. Ozima y F.A. Podosec, *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press (2002).

P. Lazlo y G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 479. Un compendio muy ameno acerca de los intentos recientes, infructuosos y exitosos en la búsqueda de compuestos de los gases nobles.

J. Holloway, *Twenty-five years of noble gas chemistry. Chemistry in Britain*, 1987, 658. Un excelente resumen acerca de los avances en el área.

H. Frohn y V.V. Bardin, *Organometallics*, 2001, **20**, 4750. Un compendio fácil de leer acerca de los organocompuestos de los gases nobles.

EJERCICIOS

17.1 Explique por qué, aunque es el segundo elemento más abundante en el universo, el helio está presente en bajas concentraciones en la atmósfera.

17.2 ¿Cuál de los gases nobles se podría elegir como: (a) refrigerante líquido de temperatura baja, (b) fuente luminosa por descarga eléctrica que utilice un gas que sea seguro y que tenga la menor energía de ionización, y (c) atmósfera inerte menos costosa?

17.3 Utilice ecuaciones químicas balanceadas y establezca condiciones para describir un método de síntesis de (a) difluoruro de xenón, (b) hexafluoruro de xenón, y (c) trióxido de xenón.

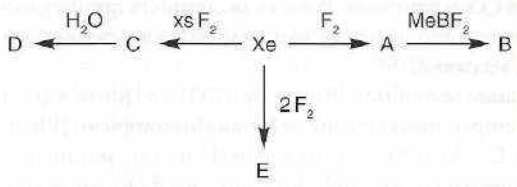
17.4 Dibuje las estructuras de Lewis de (a) $XeOF_4$, (b) XeO_2F_2 y (c) XeO_6^{2-}.

17.5 Proporcione la fórmula y describa la estructura de una especie que contenga un gas noble que sea isoestructural con: (a) ICl_4^-, (b) IBr_2^-, (c) BrO_3^- y (d) ClF.

17.6 (a) Dibuje la estructura de Lewis del XeF_7^-. (b) Formule una hipótesis referente a sus posibles estructuras, para lo cual tome como base el modelo de RPECV y la analogía con otros aniones fluorados de xenón.

17.7 Utilice la teoría de orbitales moleculares para calcular el orden de enlace de las especies diatómicas E_2^+ con E = He y Ne.

17.8 Identifique los compuestos de xenón A, B, C, D y E.



PROBLEMAS

17.1 El primer compuesto con un enlace Xe-N fue descrito por R.D. LeBlond y K.K. DesMarteau (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 554). Haga un resumen del método de síntesis y la caracterización de este compuesto (la estructura propuesta fue confirmada posteriormente mediante la determinación de la estructura cristalina por rayos X).

17.2 (a) Utilice la bibliografía citada en el trabajo de O.S. Jina, X.Z. Sun y M.W. George (*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003, 1773) para escribir una reseña del uso del aislamiento en matriz para la caracterización de compuestos organometálicos con gases nobles. (b) ¿En qué se diferencian los métodos empleados por estos autores de las técnicas usuales para el aislamiento en matriz? (c) Ordene los compuestos $[MnCp(CO)_2Xe]$, $[RhCp(CO)Xe]$, $[MnCp(CO)_2Kr]$, $[Mn(CO)_5Kr]$ y $[Kr(CO)_5Kr]$ en orden creciente de estabilidad ante la sustitución de CO.

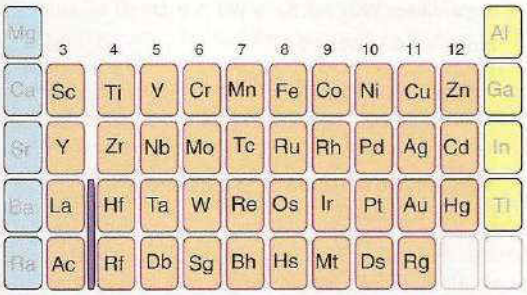
17.3 En el trabajo titulado "Xenon as a complex ligand: the tetra xenon gold (II) cation in $AuXe_4^{2+}(Sb_2F_{11})_2$", S. Seidel y K. Seppelt describieron la síntesis del primer compuesto de coordinación estable de un gas noble. Realice un resumen en el que escriba los detalles de la síntesis y caracterización de dicho compuesto.

17.4 La síntesis y caracterización del anión $XeOF_5^-$ fue descrita por A. Ellern y K. Seppelt (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl*, 1995, **34**, 1586). (a) Elabore un resumen con las similitudes entre el $XeOF_4$ y el IF_5. (b) De algunas posibles razones que expliquen las diferencias estructurales entre el $XeOF_5^-$ y el IF_6^-.(c) Mencione de forma breve cómo se preparó el $XeOF_5^-$.

17.5 En el trabajo titulado "Hellium chemistry: teoretical predictions and experimental challenge" (*J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5917), W. Koch y colaboradores utilizaron cálculos de mecánica cuántica para demostrar que el helio puede formar cationes con enlaces fuertes con el carbono. (a) Proporcione el intervalo de las distancias de enlace He—C calculadas para estos cationes. (b) ¿Cuáles son los requisitos que necesita un elemento para presentar un enlace fuerte con el He? (c) ¿A qué rama de la ciencia sugieren los autores que este trabajo sería particularmente relevante?

Los metales del bloque *d*

18



Los elementos metálicos son los más numerosos en la tabla periódica, y los de los 39 elementos del bloque *d* son los más importantes. Sus propiedades químicas son primordiales tanto para la industria como para las investigaciones contemporáneas. En este capítulo veremos cuáles son las tendencias sistemáticas a lo largo del bloque y las tendencias de las propiedades químicas en cada grupo. Una de las tendencias más importantes es la variación de la estabilidad de los estados de oxidación, ya que las estabilidades se encuentran íntimamente relacionadas con la facilidad con la que se pueden extraer los metales de sus menas y con las formas en las que los diferentes metales y sus compuestos pueden manipularse en el laboratorio. Veremos que los compuestos binarios simples, como los halogenuros y los óxidos metálicos, generalmente obedecen tendencias sistemáticas; sin embargo, cuando el metal se encuentra en un estado de oxidación bajo, puede haber variaciones interesantes, como la formación de enlaces metal-metal.

Los dos términos, **metales del bloque *d*** y **metales de transición**, se utilizan de manera indistinta; sin embargo, realmente no significan lo mismo. La definición que da la IUPAC para el término **elemento de transición** es la de un elemento que tiene el subnivel *d* incompleto y puede tratarse de un átomo neutro o de sus iones. De esta forma, los elementos del grupo 12 (Zn, Cd, Hg) son miembros del bloque *d*, pero no elementos de transición. A lo largo del texto será conveniente referirse a cada uno de los renglones del bloque *d* como una "serie"; de esta manera, el primer renglón del bloque (periodo 4) será la serie 3*d*; la serie 4*d* será el segundo renglón (periodo 5) y así sucesivamente. En la serie 5*d* será importante advertir la intrusión del bloque *f*, los **elementos de transición interna** (los lantanoides). A veces, los elementos que se encuentran a la derecha en el bloque *d* se denominan *tempranos*, mientras que aquellos que están a la izquierda se les nombra como *tardíos*.

Los elementos

18.1 Presencia en la naturaleza y obtención

18.2 Propiedades físicas

Tendencias en las propiedades químicas

18.3 Estados de oxidación a lo largo de una serie

18.4 Estados de oxidación al descender en un grupo

18.5 Tendencias estructurales

18.6 Carácter noble

Compuestos representativos

18.7 Halogenuros metálicos

18.8 Óxidos metálicos y oxo-complejos

18.9 Sulfuros metálicos y complejos con azufre

18.10 Complejos nitruro y alquilidino

18.11 Compuestos y clusters con enlaces metal-metal

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Los elementos

Las propiedades químicas de los elementos del bloque *d* (o metales *d*, como se les llama usualmente) serán el tema de este capítulo y de los tres siguientes. Por eso, es apropiado empezar con una revisión de sus propiedades y su presencia en la naturaleza. Las tendencias en sus propiedades, la correlación con sus estructuras electrónicas y, por lo tanto, su posición en la tabla periódica deberá tenerse siempre en mente a lo largo de estos capítulos.

18.1 Presencia en la naturaleza y obtención

Puntos clave: Los elementos del grupo que tienen una química blanda se encuentran en la naturaleza como sulfuros minerales y pueden ser parcialmente oxidados para obtener el metal; los metales "duros" más electropositivos se encuentran en la naturaleza formando óxidos y se obtienen por reducción de éstos.

Los elementos que se encuentran a la izquierda en la serie 3*d* se presentan en la naturaleza principalmente como óxidos metálicos o como cationes metálicos en combinación con oxoaniones (tabla 18.1). De estos elementos, los minerales de titanio son los más difíciles de reducir, por lo

Tabla 18.1 Fuentes minerales y métodos de recuperación de algunos metales del bloque *d* con importancia comercial

Metal	Minerales principales	Método de obtención	Nota
Titanio	Ilmenita, $FeTiO_3$	$TiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2\,CO$	
	Rutilo, TiO_2	seguida por reducción del $TiCl_4$ con Na o Mg	
Cromo	Cromita, $FeCr_2O_4$	$FeCr_2O_4 + 4\,C \rightarrow Fe + 2\,Cr + 4\,CO$	(a)
Molibdeno	Molibdenita, MoS_2	$2\,MoS_2 + 7\,O_2 \rightarrow 2\,MoO_2 + 4\,SO_2$ seguida por cualquiera de las siguientes reacciones: $MoO_3 + 2\,Fe \rightarrow Mo + Fe_2O_3$ o $MoO_3 + 3\,H_2 \rightarrow Mo + 3\,H_2O$	
Tungsteno	Scheelita, $CaWO_4$	$CaWO_4 + 2\,HCl \rightarrow WO_3 + CaCl_2 + H_2O$	
	Wolframita, $FeMn.(WO_4)_2$	seguida por $WO_3 + 3\,H_2 \rightarrow W + 3\,H_2O$	
Manganeso	Pirolusita, MnO_2	$MnO_2 + 2\,C \rightarrow Mn + 2\,CO$	(b)
Hierro	Hematita, Fe_2O_3	$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$	
	Magnetita, Fe_3O_4		
	Limonita, FeO(OH)		
Cobalto	CoAsS	Subproducto obtenido de la producción de cobre y níquel	
	Esmaltita, $CoAs_2$		
	Linneíta, Co_3S_4		
Níquel	Pentlandita, $(Fe,Ni)_6S_8$	$NiS + O_2 \rightarrow Ni + SO_2$	(c)
Cobre	Calcopirita, $CuFeS_2$	$2\,CuFeS_2 + 2\,SiO_2 + 5\,O_2 \rightarrow 2\,Cu + 2\,FeSO_3 + 4\,SO_2$	
	Calocita, Cu_2S		

(a) La aleación hierro-cromo se utiliza directamente para el acero inoxidable.
(b) La reacción se realiza en un alto horno con Fe_2O_3 para producir aleaciones.
(c) El NiS se obtiene al fundir el mineral y separarlo mediante procesos físicos. El NiO se utiliza en un alto horno con óxidos de hierro para producir acero. El níquel se purifica por electrólisis o mediante el proceso Mond vía $Ni(CO)_4$.

que para obtener al elemento se calienta TiO_2 con cloro y carbono para producir $TiCl_4$, el cual luego se puede reducir con magnesio fundido a unos 1 000° C, en una atmósfera gaseosa inerte. Los óxidos de cromo, manganeso y hierro se reducen con carbón (sección 5.15), un agente reductor mucho más barato. Los elementos que están a la derecha del hierro en la serie 3*d* —el cobalto, el níquel, el cobre y el zinc— se encuentran en la naturaleza en forma de sulfuros y arsenuros, lo cual es consistente con el creciente carácter de ácido blando de Lewis de sus iones con carga de 2+. Las menas sulfuradas generalmente se tuestan en presencia de aire para obtener el metal directamente (como sucede con el níquel) o el óxido del metal, que luego puede reducirse (como ocurre con el zinc). El cobre se utiliza en grandes cantidades para construir conductores eléctricos; para refinar el cobre crudo y obtenerlo con la pureza necesaria para poder utilizarlo en la manufactura de conductores eléctricos, se emplea la electrólisis.

En la tabla 18.1 se observa la evidente dificultad para reducir a los metales tempranos de las series 4*d* y 5*d* molibdeno y tungsteno. Esto refleja la tendencia que tienen dichos elementos a ser estables con estados de oxidación altos. Los metales del platino (Ru y Os, Rh e Ir, y Pd y Pt), situados en la parte inferior derecha del bloque *d*, se encuentran en la naturaleza como sulfuros y arsenuros minerales generalmente asociados a grandes cantidades de cobre, níquel y cobalto. Todos ellos se recuperan de los lodos que se forman durante la refinación electrolítica del cobre y el níquel. El oro (y en cierta extensión la plata) se halla en la naturaleza en forma elemental (nativa).

En el cuadro 18.1 se considera el papel que tienen ciertos metales *d* en el medio ambiente.

18.2 Propiedades físicas

Puntos clave: Las propiedades de los metales *d* se derivan en gran medida de su estructura electrónica; en el grupo 6 el enlace metálico alcanza su mayor fortaleza; la contracción lantánida es la responsable de algunas anomalías en el comportamiento de los metales de la serie 5*d*.

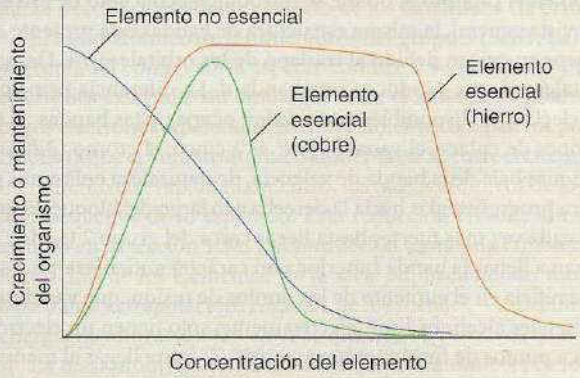
Cuadro 18.1 Metales tóxicos en el medio ambiente

La biosfera ha evolucionado en asociación íntima con todos los elementos de la tabla periódica, por lo que ha tenido mucho tiempo para adaptarse a ellos. Los metales son liberados de las rocas por las condiciones climáticas y son procesados por una gran variedad de mecanismos, entre ellos algunos biológicos. De hecho, numerosos metales han sido incluidos en funciones bioquímicas esenciales (capítulo 26), mientras que otros sistemas biológicos han evolucionado hasta el punto de poder secuestrar metales y evitar sus efectos tóxicos. Sin embargo, los ciclos biogeoquímicos naturales han sido muy perturbados por la minería: los niveles circulantes de la mayoría de los metales se han incrementado de manera dramática desde tiempos preindustriales.

Muchos metales, como el berilio, el manganeso, el cromo, el níquel, el cadmio, el mercurio, el plomo, el selenio y el arsénico, son peligrosos para la salud tanto en el ámbito laboral como en el medio ambiente. La exposición a estos elementos varía según su uso industrial y su química ambiental. Los metales más peligrosos para el medio ambiente son los pesados, como el mercurio que, al ser químicamente muy blando, se enlaza fuertemente a los sustituyentes mercapto (SH) en las proteínas.

El efecto de una sustancia en un organismo vivo es expresada a menudo a través de una *curva dosis-respuesta*, como las que se muestran en la ilustración. La forma de las curvas dosis-respuesta varía según el tipo de metal, ya que depende de las variables fisiológicas y de la química de los metales. Por ejemplo, tanto el hierro como el cobre son elementos esenciales, pero tienen curvas dosis-respuesta muy diferentes: el cobre resulta tóxico cuando está a una concentración mucho menor que la concentración a la cual el hierro lo es también. Es razonable asociar esta toxicidad con la alta afinidad que tienen los iones cobre por los ligantes con azufre y nitrógeno, lo cual hace que este metal sea más proclive a interferir con los sitios cruciales en las proteínas; sin embargo, en altas concentraciones, el hierro también resulta perjudicial, ya que puede catalizar la producción de radicales oxígeno y estimula también el crecimiento bacteriano.

La capacidad de los elementos del bloque *d* para exhibir diferentes estados de oxidación puede ser de crucial importancia. Por ejemplo, las solubilidades de los diversos estados de oxidación de un metal suelen ser muy diferentes. Muchos metales se encuentran en la corteza terrestre como sulfuros insolubles y, por ello, se encuentran inmovilizados; no obstante, cuando se ponen en contacto con el aire, que los oxida, se pueden volver altamente transportables. Un ejemplo es el sulfuro de mercurio(II), que se oxida al altamente transportable sulfato de mercurio(II) cuando se expone al aire.



C18.1 Curvas idealizadas dosis-respuesta para un elemento no esencial y para dos elementos esenciales.

El hierro, que abunda en la naturaleza en forma del mineral pirita, FeS_2, es otro ejemplo del efecto de la oxidación. Las actividades de la industria minera a menudo arrojan medios ácidos al drenaje como consecuencia de la siguiente reacción

$$FeS_2 + \tfrac{15}{4}\,O_2 + \tfrac{7}{2}\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2\,SO_4^{2-} + 4\,H^+$$

En este proceso (que generalmente es catalizado por ciertos tipos de bacterias), el S_2^{2-} se oxida a ácido sulfúrico y el Fe^{2+} a Fe^{3+}, el cual se hidroliza para formar $Fe(OH)_3$ y más iones H^+ adicionales. Las corrientes de agua que emanan de las minas de hierro, muchas de ellas abandonadas, suelen por tanto ser muy ácidas.

El estado redox puede tener efectos opuestos en la solubilidad de diferentes metales; por ello, mientras que el manganeso es trasportable en condiciones reductoras, otros metales lo son bajo condiciones oxidantes. Por ejemplo, el Cr(III) no es transportable porque forma un óxido insoluble o complejos cinéticamente inertes con los constituyentes del suelo; además, no hay ningún mecanismo que transporte iones Cr(III) libres a través de las membranas biológicas. Sin embargo, el Cr(III) puede formar una especie soluble cuando se oxida: el ion cromato(VI), CrO_4^{2-}. El ion cromato(VI), que es muy tóxico y que se relaciona con el cáncer, tiene la misma forma y carga que el SO_4^{2-}, y puede ser transportado a través de las membranas biológicas por las proteínas transportadoras de sulfatos. Una vez dentro de la célula, el cromato se transforma en complejos de Cr(III) mediante la acción de reductores endógenos, como el ascorbato. En este proceso se generan especies reactivas de oxígeno, que pueden dañar el DNA; además, el producto de reducción de Cr(III) puede complejarse y quedar unido al DNA. El Cr(III) se acumula dentro de los células que han sido expuestas al cromato, debido a que no existe mecanismo algúno que le permita penetrar las membranas biológicas.

Para otros metales, la toxicidad se controla por la interacción del transporte de membrana y el enlace intracelular con el estado redox. Por ejemplo, las sales de mercurio son relativamente inofensivas debido a que las membranas, que tienen una barrera hidrocarbonada para las especies iónicas, no son permeables al Hg^{2+}. De manera semejante, el mercurio metálico no se puede absorber por el intestino, por lo que no es tóxico si se traga; sin embargo, los vapores de mercurio son altamente tóxicos (esta es la razón por la cual cualquier derrame de mercurio debe controlarse y ser limpiado rigurosamente) porque los átomos neutros pueden atravesar rápidamente las membranas pulmonares, y también la barrera sanguínea del cerebro. Una vez en el cerebro, el Hg(o) es oxidado a Hg(II) gracias a la vigorosa actividad oxidante de las mitocondrias de las células cerebrales, enlazándose entonces el Hg(II) fuertemente a los importantes grupos tiolato de las proteínas neuronales. El mercurio es una poderosa neurotoxina, pero sólo si llega a alojarse dentro de las células nerviosas. Aún más peligroso que el vapor de mercurio son los compuestos organomercuriales, particularmente el metilmercurio. El CH_3Hg^+ se absorbe a través del intestino debido a que se compleja con los iones cloruro que se encuentran en el estómago, formando CH_3HgCl. Este complejo, como es eléctricamente neutro, puede pasar a través de las membranas. Una vez dentro de las células, el CH_3Hg^+ forma enlaces con los grupos tiolato y se acumula.

La toxicidad ambiental del mercurio está asociada, casi en su totalidad, con el consumo de pescado. El metilmercurio se produce por la acción de bacterias reductoras de sulfatos sobre el Hg^{2+} en sedimentos, y se va acumulando debido a que los peces más pequeños son consumidos por peces más grandes en la cadena alimenticia acuática. Los peces, sin importar su procedencia, poseen ciertos niveles de mercurio presentes, los cuales pueden aumentar marcadamente si los sedimentos son contaminados por mercurio adicional. El peor caso de envenenamiento de mercurio ocurrió en la década de 1950, en la aldea de pescadores de Minamata, en Japón. Una planta de poli(cloruro de vinilo), que utilizaba Hg^{2+} como catalizador, liberó residuos cargados de mercurio a la bahía, causando que los peces del lugar acumularan grandes cantidades de metilmercurio, casi de 100 ppm. Miles de personas fueron envenenadas por consumir el pescado y un gran número de niños sufrieron de discapacidades mentales y alteraciones motoras debido a su exposición al mercurio cuando estaban en el útero. Este desastre dio pie a que se fijaran estándares muy estrictos para el consumo de pescado. Se recomienda consumir poca cantidad de aquellos peces que ocupan los eslabones más altos de la cadena alimenticia acuática, como el lucio y la perca, de agua dulce, y el pez espada y el atún, que habitan en los océanos.

Se han llevado a cabo acciones regulatorias para reducir las emisiones de mercurio y ha sido posible controlar considerablemente las fuentes industriales de este metal. Las plantas de la industria cloroalcalina, que producen Cl_2 y NaOH a gran escala por medio de la electrólisis de NaCl, fueron una fuente principal de emisiones de mercurio, ya que éste se utilizaba como electrodo líquido para transferir el sodio metálico a un compartimiento separado donde se generaba el hidróxido. Hoy, esta función se puede llevar a cabo haciendo uso de una membrana de intercambio catiónico, la cual separa los dos compartimentos de los electrodos evitando así la migración de los aniones. Por otro lado, la quema de combustibles puede liberar mercurio a la atmósfera si éstos contienen compuestos de este elemento. Así, mientras que los incineradores de basura de los municipios y los de residuos peligrosos de los hospitales cuentan con filtros que reducen las emisiones de mercurio al aire, la quema de carbón, que contiene pequeñas cantidades de minerales con mercurio, no es regulada. Debido a las grandes cantidades en que se quema, el carbón es considerado uno de los mayores contribuyentes de mercurio a la contaminación ambiental.

El problema del mercurio es global debido a que los vapores de este elemento son volátiles; además, los compuestos organomercuriales pueden llegar a viajar largas distancias en la atmósfera. Eventualmente el mercurio elemental se oxida y los compuestos organometálicos con mercurio se descomponen para formar Hg^{2+}, ya sea reaccionando con el ozono o por acción de radicales hidroxilo o halógeno atmosféricos. Los iones Hg^{2+} son solvatados por moléculas de agua y se depositan gracias a las precipitaciones. La deposición de mercurio puede ocurrir lejos de donde se encuentra la fuente de emisión, y esto se distribuye de manera uniforme alrededor del globo terrestre. Por ejemplo, se estima que solamente un tercio de todas las emisiones de mercurio de Norteamérica se deposita en Estados Unidos y que esta cantidad es sólo la mitad de la cantidad total de mercurio que se deposita en este país. Hasta las minas de oro en Brasil contribuyen, debido a que los mineros utilizan mercurio para extraer el oro, que luego se recupera al calentar la amalgama resultante liberando el mercurio a la atmósfera. Se ha estimado que esta práctica constituye el 2% de las emisiones globales de mercurio (y la mitad de las emisiones de Sudamérica). El panorama se complica si se toma en cuenta que una gran cantidad del mercurio depositado es recirculado gracias a procesos que generan compuestos volátiles o vapores de mercurio. Por ejemplo, mucha de la actividad de biometilación de las bacterias reductoras de sulfatos produce dimetilmercurio, $(CH_3)_2Hg$, el cual, al ser volátil, se propaga por medio de la atmósfera. Otras bacterias poseen una enzima (la metilmercurio liasa) que rompe el enlace metilo-mercurio del CH_3Hg^+, mientras que otra enzima (la metilmercurio reductasa) reduce el Hg(II) resultante a Hg(0); éste se trata de un mecanismo de protección que tienen los microorganismos para librarse del mercurio en forma de Hg(0) volátil.

El grupo *d* de la tabla periódica contiene los metales que son más importantes para la sociedad moderna. En este grupo se encuentran el titanio, notablemente resistente y ligero; los componentes mayoritarios de casi todos los aceros (hierro, cromo, manganeso y molibdeno); el cobre, que tiene una alta conductividad eléctrica; los muy maleables oro y platino, y los muy densos osmio e iridio. En una gran medida, las propiedades de estos metales derivan de la naturaleza del enlace metálico que mantiene juntos a los átomos.

El enlace metálico fue estudiado en el capítulo 3, donde se introdujo el concepto de estructura de bandas. Desde el punto de vista general, la misma estructura de bandas está presente en todos los metales del bloque *d* y tiene su origen debido al traslapo de los orbitales $(n + 1)s$, que generan una banda *s*, y a los orbitales *nd*, que producen una banda *d*. La diferencia principal entre los metales es el número de electrones disponibles que pueden ocupar estas bandas: el titanio ($3d^2\ 4s^2$) tiene cuatro electrones de enlace, el vanadio ($3d^3\ 4s^2$) cinco, el cromo ($3d^5\ 4s^1$) seis, y así sucesivamente. La región más baja de la banda de valencia, de naturaleza enlazante, se va llenando de electrones de manera progresiva al ir hacia la derecha a lo largo del bloque, lo que da lugar a la formación de enlaces cada vez más fuertes hasta llegar cerca del grupo 7 (a Mn, Tc y Re), donde los electrones empiezan a llenar la banda superior, con carácter antienlazante. Esta tendencia en la fuerza del enlace se refleja en el aumento de los puntos de fusión, que van desde los bajos puntos de fusión de los metales alcalinos (que, efectivamente, sólo tienen un electrón de enlace por átomo, lo que provoca puntos de fusión menores a 100° C) hasta llegar al manganeso; desde allí se inicia la subsiguiente caída hasta llegar a los metales del grupo 12, que tienen puntos de fusión otra vez muy bajos (el mercurio es líquido a temperatura ambiente, figura 18.1). La fortaleza del enlace metálico en el tungsteno es tan elevada que su punto de fusión (3 410° C) sólo es excedido por otro elemento, el carbono.

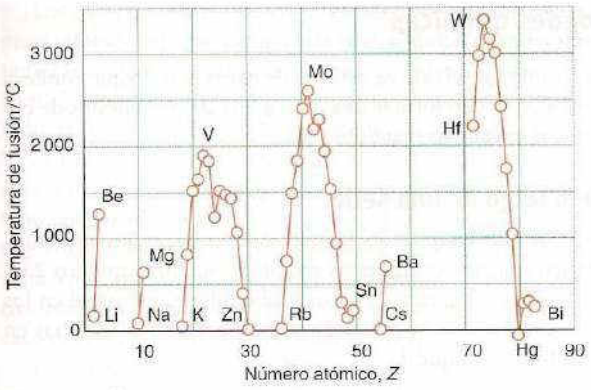


Figura 18.1 Puntos de fusión de los metales de los grupos 1-12.

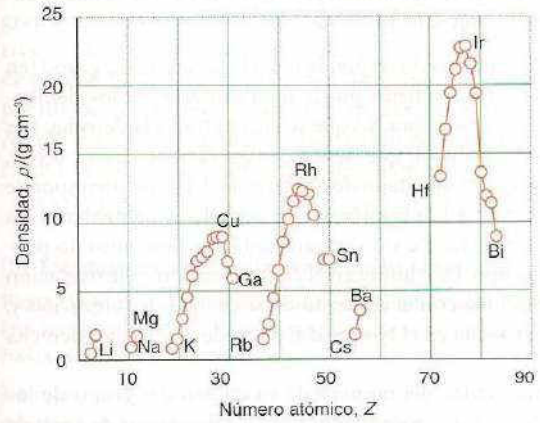


Figura 18.2 Densidades de los elementos de los grupos 1-12.

El radio iónico de los metales *d* depende de la carga nuclear efectiva y generalmente decrece al ir hacia la derecha, conforme aumenta el número atómico. El radio de los átomos metálicos en estado sólido está determinado por una combinación de los valores de la fuerza del enlace metálico y del tamaño de los iones. Por esta razón, las separaciones de los centros atómicos en el estado sólido siguen, generalmente, un patrón similar al de los puntos de fusión: decrecen a la mitad del bloque *d*, para luego aumentar hasta llegar al grupo 12, siendo las separaciones más pequeñas aquellas registradas para los grupos 7 y 8.

Los radios atómicos de los elementos de la serie 5*d* (Hf, Ta, W, etc.) no son mucho más grandes que los de sus congéneres de la serie 4*d* (Zr, Nb, Mo, etc.). De hecho, el radio atómico del Hf es menor que el Zr, incluso aunque aparece en un periodo posterior. Para entender esta anomalía, se necesita considerar el efecto de los lantánidos (la primera fila del bloque *f*).

El radio atómico de los miembros del grupo 3 (Sc, Y, La) aumenta conforme se desciende en el grupo, tal como cabría esperar conforme se incrementa el número cuántico principal de los electrones externos; sin embargo, entre el lantano y el hafnio se encuentran los 14 lantánidos, cuyos electrones adicionales correspondientes ocupan los pobremente apantallantes orbitales 4*f*. Debido a que el número atómico aumenta en 32 entre el zirconio y el hafnio sin un correspondiente incremento en el apantallamiento, los radios atómicos de los elementos de la serie 5*d* son mucho más pequeños de lo esperado. Esta reducción en los radios es la contracción lantánida que se estudió en la sección 1.9a. La contracción lantánida también afecta los valores de las energías de ionización de los elementos de la serie 5*d*, haciéndolas mucho más grandes de lo esperado en base a una extrapolación. Algunos de los metales —específicamente Au, Pt, Ir y Os— tienen una energía de ionización tan elevada que no son reactivos bajo condiciones normales.

La masa atómica aumenta con el número atómico, por lo que la combinación de este aumento con los cambios en el radio de los átomos metálicos en la red del metal se traduce en que las densidades de los elementos alcanzan un máximo en el iridio (densidad = 22.65 g cm^{-3}). Esta tendencia se muestra en la figura 18.2.

Tendencias en las propiedades químicas

Muchos de los metales *d* exhiben un amplio intervalo de estados de oxidación, lo que conlleva a una química rica y fascinante. También pueden formar una gran gama de compuestos de coordinación (capítulos 8, 19 y 20) y organometálicos (capítulo 21).

18.3 Estados de oxidación a lo largo de una serie

A los diferentes estados de oxidación que pueden tener los metales *d* se atribuyen las interesantes propiedades electrónicas que tienen muchos compuestos en estado sólido (capítulos 23 y 24), su capacidad para participar en catálisis (capítulo 25) y su sutil e interesante papel en los procesos biológicos (capítulo 26). En esta sección se revisarán y analizarán las tendencias en los estados de oxidación de los elementos del bloque *d*.

(a) Estados de oxidación altos

Punto clave: El oxígeno es generalmente más efectivo que el flúor para generar diversos estados de oxidación, debido a que involucra una menor congestión estérica.

El **número de oxidación del grupo** de un elemento corresponde con el número de su grupo (en la notación 1-18). El estado de oxidación correspondiente puede ser alcanzado por los elementos que se hallan a la izquierda del bloque *d*, pero no por los que se encuentran a la derecha. Por ejemplo, el escandio, el itrio y el lantano del grupo 3, que tienen configuraciones $nd^1(n+1)s^2$, sólo se pueden encontrar en solución acuosa con un estado de oxidación +3, lo que corresponde a la pérdida de todos sus electrones externos, y la mayoría de sus complejos contienen a los elementos en este estado. A partir del grupo 8 (Fe, Ru y Os) en adelante, los elementos no pueden conseguir el estado de oxidación del grupo. Este límite en el número máximo de oxidación que pueden tener los elementos se correlaciona con el aumento de la energía de ionización y, por lo tanto, con el carácter noble que se presenta en el bloque *d* al pasar de izquierda a derecha en cada serie.

La tendencia en la estabilidad termodinámica del número de oxidación del grupo de los elementos de la serie 3*d* se ilustra en la figura 18.3, donde se muestran los diagramas de Frost de las especies en solución acuosa ácida. Se puede ver que los números de oxidación del grupo del escandio, del titanio y del vanadio están en la parte más baja del diagrama, lo cual indica que el metal y cualquier especie con un estado de oxidación intermedio se oxidarán rápidamente al estado de oxidación del grupo. Por el contrario, el número de oxidación del grupo del cromo y del manganeso (+6 y +7, respectivamente) están en la parte superior del diagrama, lo cual significa que son muy susceptibles a ser reducidos. El diagrama de Frost muestra que el número de oxidación del grupo no puede ser conseguido por los elementos de los grupos 8-12 de la serie 3*d* (Fe, Co, Ni, Cu y Zn) y también muestra los estados de oxidación que son más estables en condiciones ácidas (es decir, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} y Ni^{2+}).

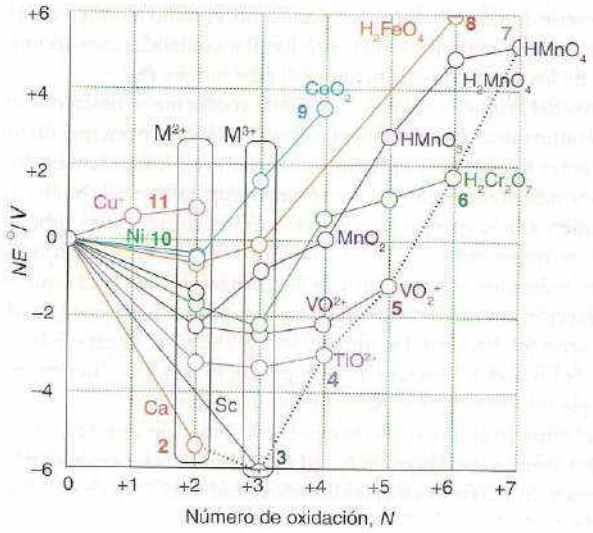


Figura 18.3 Diagrama de Frost de los elementos de la primera serie *d* en solución ácida (pH = 0). Los números en negritas indican los números de grupo y las líneas discontinuas unen especies en sus estados de oxidación del grupo.

Los compuestos binarios que forman los elementos de la serie 3*d* con los halógenos y el oxígeno también ilustran cómo varía la estabilidad del estado de oxidación del grupo. Los metales tempranos pueden conseguir el estado de oxidación del grupo al formar compuestos con cloro (por ejemplo, el $ScCl_3$ y el $TiCl_4$), pero para que el V (grupo 5) y el Cr (grupo 6) alcancen el estado de oxidación del grupo, se necesita un halógeno más oxidante, el flúor, con el cual forman VF_5 y CrF_6, respectivamente. Más allá del grupo 6 en la serie 3*d*, aun el flúor no puede conseguir el estado de oxidación del grupo, y ni el MnF_7 ni el FeF_8 se han podido sintetizar. Muchos metales pueden conseguir el estado de oxidación del grupo con el oxígeno de una manera más fácil que con flúor debido a que se necesitan menos átomos de O que de F para lograr un mismo número de oxidación, con lo que se disminuye la congestión estérica. Por ejemplo, el estado de oxidación del grupo de +7 para el Mn se consigue con las sales de manganato(VII), como es el caso del permanganato de potasio, $KMnO_4$.

Como se observa en el diagrama de Frost de la figura 18.3, el cromato(VI) (CrO_4^{2-}), el manganato(VII) (MnO_4^-) y el ferrato(VI) (FeO_4^{2-}) son oxidantes fuertes cuyo poder oxidante aumenta del CrO_4^{2-} al FeO_4^{2-}. Esta tendencia es otra ilustración del decremento en estabilidad del estado de oxidación máximo que puede conseguirse para los grupos 6, 7 y 8. Otro ejemplo de la gran dificultad que existe para oxidar un elemento que se encuentra a la derecha del Cr a su correspondiente estado de oxidación del grupo es la oxidación del MnO_2 por el aire en hidróxido de potasio fundido, que no lleva al manganeso al estado de oxidación de su grupo, sino al compuesto de color verde intenso, manganato(VI) de potasio, K_2MnO_4. La desproporción del MnO_4^{2-} en solución ácida produce óxido de manganeso(IV) (MnO_2) y el ion manganato(VII) (MnO_4^-), que tiene un color púrpura intenso:

$$3\ MnO_4^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) \rightarrow 2\ MnO_4^-(ac) + MnO_2(s) + 2\ H_2O(l)$$

(b) Estados de oxidación intermedios en la serie 3*d*

Punto clave: El estado de oxidación +3 es común para los elementos que se encuentran a la izquierda en la serie 3*d*, mientras que +2 es común para los metales que están desde el centro hasta la derecha en el bloque.

La mayoría de los cationes +1 de los metales *d* (M^+) se desproporcionan (a M y M^{2+}) debido a que las energías de enlace en el metal sólido son grandes. Para los metales 3*d*, el estado de oxidación +2 es generalmente el menor que puede ser observado cuando estos metales están en solución acuosa y en combinación con ligantes duros. Las excepciones a este comportamiento quedan confinadas principalmente a compuestos donde se presenta un enlace metal-metal y a compuestos organometálicos, tales como los carbonilos metálicos $Ni(CO)_4$ y $Mo(CO)_6$, que serán estudiados en el capítulo 21 y en los que el estado de oxidación es 0.

Los iones acuo dipositivos, $M^{2+}(ac)$ (específicamente los complejos octaédricos $[M(OH_2)_6]^{2+}$) desempeñan un papel importante en la química de los metales de la serie 3*d*. Muchos de estos iones son coloreados, como resultado de que las transiciones *d*–*d* ocurren en la región visible del espectro (sección 19.4). Por ejemplo, el $Cr^{2+}(ac)$ es azul, el $Fe^{2+}(ac)$ verde, el $Co^{2+}(ac)$ rosa, el $Ni^{2+}(ac)$ verde y el $Cu^{2+}(ac)$ azul.

El número de oxidación +3 es común a la izquierda del periodo y es el único estado de oxidación en el que se encuentra, normalmente, el escandio. El titanio, el vanadio y el cromo forman una amplia gama de compuestos en estado de oxidación +3. En concordancia con la creciente energía de ionización, la estabilidad de M(III) disminuye a lo largo de un periodo. El manganeso(II) es especialmente estable debido a su capa *d* semillena y se conocen muy pocos compuestos de Mn(III). Más allá del manganeso, se conocen complejos de hierro(III), aunque a menudo son oxidantes. En solución ácida, el $Co^{3+}(ac)$ es un oxidante muy fuerte y da lugar al desprendimiento de O_2:

$$Co^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Co^{2+}(ac) \qquad E^\ominus = +1.81\ V$$

Las especies como el Co(III) se estabilizan como complejos oxo [por ejemplo, el CoO(OH)] cuando se forman en condiciones básicas (sección 18.6) o cuando forman complejos con otros ligantes que son buenos donadores. Los iones acuo del Ni^{3+} y del Cu^{3+} no se han podido preparar aún.

De manera opuesta, el M(II) se vuelve una especie común al ir de izquierda a derecha en un periodo. Por ejemplo, entre los miembros tempranos de la serie 3*d*, el $Sc^{2+}(ac)$ (grupo 3) se desconoce, mientras que el $Ti^{2+}(ac)$ (grupo 4) se forma sólo al bombardear una solución de Ti^{3+} con electrones, en una técnica conocida como **radiólisis de pulsos**. Para los grupos 5 y 6, las especies $V^{2+}(ac)$ y $Cr^{2+}(ac)$ son termodinámicamente inestables respecto a la oxidación por H^+:

$$2\ V^{2+}(ac) + 2\ H^+(ac) \rightarrow 2\ V^{3+}(ac) + H_2(g) \qquad E^\ominus = +0.26\ V$$

Tabla 18.2 Estructuras de los dihalogenuros de los metales *d**

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
F	R	R†	R†	R	R	R	R†	
Cl	C	C	R†	C	C	C	C	C
Br	C	C	C	C	C	C	C	C
I	C	C	C	C	C	C	C	C

* R = rutilo, C = en capas (CdI_2, $CdCl_2$ o estructuras relacionadas).
† La estructura tipo ideal está distorsionada.
Adaptado de A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Oxford University Press (1984).

A pesar de esta inestabilidad, la lentitud con la que se emana el H_2 permite que se pueda trabajar con soluciones acuosas de estos iones dipositivos en ausencia del aire, y se pueden emplear como agentes reductores útiles. Más allá del cromo (para el Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} y Cu^{2+}), la especie M(II) es estable respecto a la reacción con agua y sólo el Fe^{2+} se oxida con el aire.

El agua es incompatible con muchos iones metálicos porque puede actuar como un agente oxidante. Por tanto, se conoce una mayor gama de iones M^{2+} en estado sólido que en solución acuosa. Por ejemplo, el $TiCl_2$ se puede preparar por reducción de $TiCl_4$ con hexametildisilano:

$$(CH_3)_3Si{-}Si(CH_3)_3(l) + TiCl_4(l) \rightarrow TiCl_2(s) + 2\,(CH_3)_3SiCl(l)$$

pero es oxidado tanto por el agua como por el aire. Con excepción del $ScCl_2$, los dihalogenuros se describen bien como estructuras que contienen iones M^{2+} aislados (tabla 18.2). Los fluoruros tienen una estructura de rutilo (sección 3.9a) y la mayoría de los halogenuros más pesados tienen estructuras en capas; en ambos casos el metal se encuentra en un sitio octaédrico. Esta variación estructural es comprensible, porque la estructura del rutilo es propia del enláce iónico y las estructuras en capas son propias de un enlace más covalente.

Ejemplo 18.1 Análisis de tendencias en la estabilidad redox del bloque *d*

Tomando en cuenta las tendencias mostradas por los elementos de la serie 3*d*, sugiera iones acuo M^{2+} que puedan ser utilizados como agentes reductores y escriba una ecuación química balanceada para la reacción de uno de estos iones con O_2, en solución ácida.

Respuesta Como el estado de oxidación +2 alcanza su máxima estabilidad para los últimos elementos 3*d*, los agentes reductores fuertes son los iones de los metales que están a la izquierda de la serie, como $V^{2+}(ac)$ y $Cr^{2+}(ac)$. El ion $Fe^{2+}(ac)$ es un reductor débil. Los iones $Co^{2+}(ac)$, $Ni^{2+}(ac)$ y $Cu^{2+}(ac)$ no se oxidan en agua. El diagrama de Latimer del hierro indica que el Fe^{3+} es el único estado de oxidación superior que se puede conseguir en solución ácida:

$$Fe^{3+} \xrightarrow{+0.77} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44} Fe$$

La ecuación química para la oxidación es:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Autoevaluación 18.1 Utilice el diagrama de Latimer apropiado del *Apéndice 3* para identificar el estado de oxidación y la fórmula de la especie que esté favorecida termodinámicamente cuando se expone al oxígeno una solución ácida de V^{2+}.

(c) Estados de oxidación intermedios en las series 4*d* y 5*d*

Puntos clave: Los complejos de M(II) con ligantes donadores σ son comunes para los metales de la serie 3*d*, pero los complejos de M(II) de los metales de las series 4*d* y 5*d* son menos comunes y por lo general contienen ligantes π-aceptores.

Contrariamente a lo que sucede con la serie 3*d*, los metales de las series 4*d* y 5*d* rara vez forman iones $M^{2+}(ac)$ simples. Se han caracterizado unos cuantos ejemplos, como $[Ru(OH_2)_6]^{2+}$, $[Pd(OH_2)_4]^{2+}$, y $[Pt(OH_2)_4]^{2+}$. Sin embargo, los metales 4*d* y 5*d* forman muchos complejos en

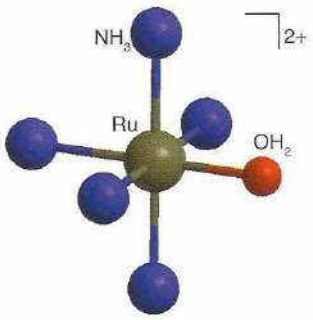
estado M(II) con ligantes distintos al H_2O; entre ellos se encuentran los complejos octaédricos d^6, como (**1**), que son muy estables, y los complejos piramidales cuadrados d^6, como (**2**), que son mucho más raros y que se forman con ligantes voluminosos. El paladio(II) y el platino(II) forman muchos complejos cuadrados planos d^8, como el $[PtCl_4]^{2-}$. Mucha de la comprensión de este comportamiento está basada en el enlace que se establece con los ligantes, y no puede ser completamente entendido sin hacer referencia a los conceptos que se estudian en el capítulo 19; sin embargo, aquí se incluyen ejemplos de estos complejos para complementar la exposición.

El complejo de Ru(II) mostrado en (**1**) se obtiene al reducir $RuCl_3{\cdot}3H_2O$ con zinc en presencia de amoniaco; se trata de un material de partida muy útil en la síntesis de una gran gama de complejos pentaaminados de rutenio(II) con ligantes π aceptores —tales como el CO— como sexto ligante:

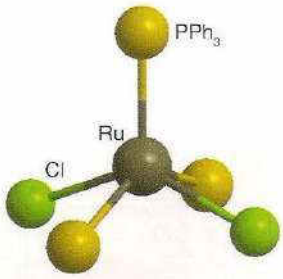
$$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}(ac) + L(ac) \rightarrow [Ru(NH_3)_5L]^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

$$(L = CO, N_2, N_2O)$$

Estas especies pentaaminadas de rutenio y las análogas de osmio tienen un fuerte carácter donador π y, en consecuencia, los complejos que forman con los ligantes aceptores π CO y N_2 son estables.



1 $[Ru(OH_2)(NH_3)_5]^{2+}$



2 $[Ru(Cl)_2(PPh_3)_3]$

18.4 Estados de oxidación al descender en un grupo

Puntos clave: En los grupos 4-10, el estado de oxidación más alto de un elemento se hace más estable al descender en el grupo, presentándose la mayor variación de la estabilidad entre las dos primeras series del bloque *d*. La facilidad con la que se puede oxidar al metal no se correlaciona con el máximo estado de oxidación disponible.

La estabilidad de un estado de oxidación de un elemento varía al descender en un grupo. En la figura 18.4 se muestra el diagrama de Frost para el grupo del cromo: se puede ver que las especies Mo(VI) y W(VI) quedan por debajo del Cr(VI) en el $H_2Cr_2O_7$. Esto indica que el estado de oxidación máximo es más estable para el molibdeno y el tungsteno, registrándose el mayor cambio en estabilidad entre el Cr y el Mo. Esta tendencia se repite a lo largo del bloque *d*: para los grupos 4-10, el estado de oxidación más alto de un elemento se hace más estable al descender en el grupo, y la mayor variación de la estabilidad se produce entre las dos primeras series del bloque *d*.

La creciente estabilidad de los estados de oxidación altos para los metales *d* más pesados se observa también en las fórmulas de sus halogenuros (tabla 18.3), y las fórmulas restrictivas MnF_4, TcF_6 y ReF_7 muestran que los metales de las series 4*d* y 5*d* se pueden oxidar más fácilmente que los metales de la serie 3*d*. Se han preparado hexafluoruros de los metales *d* pesados desde el grupo 6 hasta el 10 (como es el caso del PtF_6), excepto para el paladio. Como era de esperarse, debido a las tendendicas periódicas de los estados de oxidación altos de los metales más pesados, el WF_6 no tiene un carácter oxidante significativo; sin embargo, el carácter

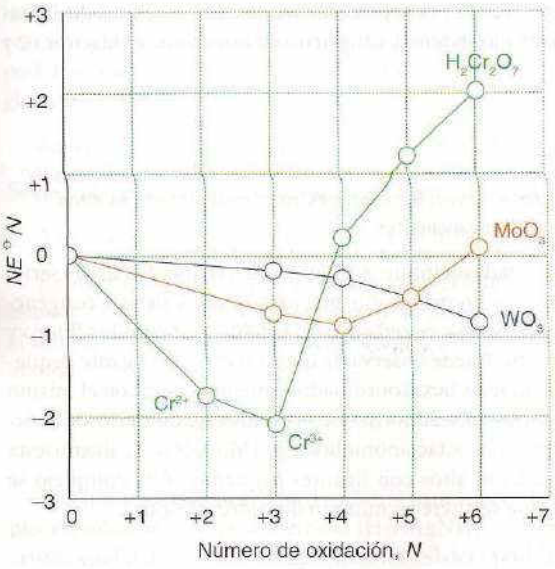


Figura 18.4 Diagrama de Frost del grupo del cromo (grupo 6) en solución ácida (pH = 0).

Tabla 18.3 Halogenuros binarios de los elementos del bloque *d* en sus estados de oxidación máximos*

Grupo							
4	5	6	7	8	9	10	11
TiI_4	VF_5	CrF_5†	MnF_4	$FeBr_3$	CoF_3	NiF_4	$CuBr_2$
ZrI_4	NbI_5	MoF_6	$TcCl_6$	RuF_6	RhF_6	PdF_4	AgF_3
HfI_4	TaI_5	WF_6	ReF_7	OsF_6	IrF_6	PtF_6	$AuCl_6$

* Las fórmulas muestran el halogenuro menos electronegativo con el que se consigue el máximo estado de oxidación del metal *d*.
† El CrF_6 existe por varios días, a temperatura ambiente, en un recipiente pasivado hecho de Monel.

oxidante de los hexafluoruros aumenta hacia la derecha, y así el PtF_6 es un oxidante tan potente que puede oxidar al O_2 a O_2^+:

$$O_2(g) + PtF_6(s) + (O_2)PtF_6(s)$$

Aunque el PtF_6 puede incluso oxidar al Xe, no está clara la identidad de los productos de esta reacción (sección 17.3).

No hay una correlación entre la capacidad para lograr el estado de oxidación más alto y la facilidad de oxidación del metal a un estado de oxidación intermedio. Por ejemplo, aunque el hierro elemental es susceptible de ser oxidado por el $H^+(ac)$ en condiciones normales,

$$Fe(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E^\ominus = +0.44\ V$$

no se ha encontrado un agente oxidante que pueda llevar al hierro en solución a su número de oxidación del grupo de +8. En contraste, aunque los dos metales más pesados del grupo 8 (rutenio y osmio) no son oxidados por el H^+ en solución acuosa ácida:

$$Os(s) + 2\,H_2O(ac) \rightarrow OsO_2(s) + H_2(g) \qquad E^\ominus = -0.65\ V$$

sí pueden ser oxidados por el oxígeno hasta el estado +8 para formar RuO_4 y OsO_4:

$$Os(s) + 2\,O_2(g) \rightarrow OsO_4(s)$$

En la figura 18.4 se ve que los diagramas de Frost de los estados de oxidación positivos del molibdeno y especialmente del tungsteno son bastante lineales. Esto indica que ninguno de los dos elementos exhibe la marcada tendencia a formar el estado de oxidación M(III) que es tan característico del cromo. Son comunes los complejos mononucleares de molibdeno y tungsteno con estados de oxidación +3, +4, +5 y +6. Como se verá posteriormente, los complejos dinucleares o polinucleares, con enlaces M—M, de molibdeno y tungsteno en estados de oxidación +2 y +3 son numerosos.

18.5 Tendencias estructurales

Puntos clave: Los elementos de las series 4*d* y 5*d* generalmente exhiben números de coordinación más altos que sus congéneres de la serie 3*d*; a su vez, los compuestos con elementos en altos estados de oxidación tienden a tener estructuras covalentes.

Como se puede anticipar al considerar los radios atómicos e iónicos, los elementos de las series 4*d* y 5*d* tienen frecuentemente números de coordinación mayores que los de sus congéneres más pequeños de la serie 3*d*. Esta tendencia se ve reflejada en la tabla 18.4 para los fluoro y ciano complejos de los metales *d* tempranos. Puede observarse que con el F^-, un ligante pequeño, los elementos 3*d* tienden a formar complejos hexacoordinados, mientras que, con el mismo estado de oxidación, los metales de las series 4*d* y 5*d* forman complejos con números de coordinación de siete, ocho y nueve. El complejo octacianomolibdato, $[Mo(CN)_8]^{3-}$, ilustra esta tendencia hacia los números de coordinación altos con ligantes pequeños. Este complejo se puede reducir electroquímicamente sin que se altere su número de coordinación:

$$[Mo(CN)_8]^{3-}(ac) + e^- \rightarrow [Mo(CN)_8]^{4-}(ac) \qquad E^\ominus = +0.73\ V$$

Tabla 18.4 Números de coordinación de algunos fluoro y ciano complejos de algunos metales tempranos del bloque *d**

	Grupo		
	3	4	5
3*d*	$(NH_4)_3[ScF_6]$ (6)	$Na_2[TiF_6]$ (6)	$K[VF_6]$ (6); $K_2[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ (7)
4*d*	$Na_6[YF_9]$ (9)	$Na_3[ZrF_7]$ (7)	$K_2[NbF_7]$ (7); $K_2[Nb(CN)_8]$ (8)
5*d*	$Na_6[LaF_9]$ (9)	$Na_3[HfF_7]$ (7)	$K_3[TaF_8]$ (8)

* El número entre paréntesis es el número de coordinación del átomo del metal *d* en el complejo aniónico que está entre corchetes.

Los cambios estructurales también pueden ser consecuencia de cambios en el estado de oxidación. Los compuestos con bajos estados de oxidación se presentan como sólidos iónicos, mientras que los compuestos con altos estados de oxidación tienden a poseer un carácter covalente: por ejemplo, el OsO_2 es un sólido iónico que presenta la estructura tipo del rutilo, mientras que el OsO_4 es una especie molecular covalente (sección 18.6). Este efecto se estudió en la sección 1.9e.

18.6 Carácter noble

Punto clave: Los metales que están a la derecha en el bloque *d* suelen existir en estados de oxidación bajos y formar compuestos con ligantes blandos.

Con excepción del grupo 12, los metales que están en las últimas dos series y a la derecha en el bloque *d* son resistentes a la oxidación. Esta resistencia, que se debe al fuerte enlace entre los átomos metálicos y a las altas energías de ionización, es más evidente para la plata, el oro y los metales de las series 4*d* y 5*d* de los grupos 8-10 (figura 18.5); a estos últimos se les conoce como **metales del platino,** debido a que se encuentran en la naturaleza en los minerales que contienen a este metal. Como reconocimiento a su uso tradicional, al cobre, plata y oro se les llama también **metales de acuñar**. El oro se encuentra en la naturaleza como metal; la plata, el oro y los metales del platino se recuperan en el proceso electrolítico de la refinación del cobre. Los precios de cada uno de los metales del platino varían mucho porque, aunque se recuperan juntos, su consumo no es proporcional a su abundancia. El rodio es, por mucho, el metal más caro de este grupo porque se utiliza mucho como catalizador en los procesos industriales y en los convertidores catalíticos de los automóviles (sección 25.2). Por ejemplo, a pesar de que su abundancia natural es similar, el rodio es unas 20 veces más caro que el paladio, pues este último es un catalizador menos útil.

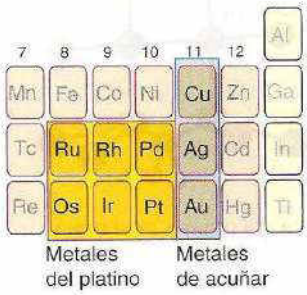


Figura 18.5 Posición de los metales del platino y de los metales de acuñar en la tabla periódica.

El cobre, la plata y el oro no son susceptibles a la oxidación por H^+ en condiciones normales; este carácter noble explica que se usen, junto con el platino, en joyería y objetos ornamentales. El *agua regia*, una mezcla 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico, es un antiguo pero efectivo reactivo para la oxidación del oro y del platino. Su función es doble: los iones NO_3^- proveen el poder oxidante, mientras que los iones Cl^- actúan como agentes complejantes. La reacción global es

$$Au(s) + 4\,H^+(ac) + NO_3^-(ac) + 4\,Cl^-(ac) \rightarrow [AuCl_4]^-(ac) + NO(g) + 2\,H_2O(l)$$

Se piensa que las especies activas en solución son el Cl_2 y el NOCl, generados en la reacción

$$3\,HCl(ac) + HNO_3(ac) \rightarrow Cl_2(ac) \rightarrow NOCl(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l)$$

En el grupo 11 no hay una tendencia en el estado de oxidación preferido. Para el cobre, los estados +1 y +2 son los más comunes, pero para la plata es típico el estado +1, mientras que para el oro son +1 y +3. Los iones acuo simples $Cu^+(ac)$ y $Au^+(ac)$ se desproporcionan en solución acuosa

$$2\,Cu^+(ac) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac)$$

$$3\,Au^+(ac) \rightarrow 2\,Au(s) + Au^{3+}(ac)$$

Los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) tienen, con frecuencia, una estructura lineal. Por ejemplo, en solución acuosa se forma el $[H_3NAgNH_3]^+$ y también se han identificado, por medio de cristalografía de rayos X, complejos lineales del tipo $[XAgX]^-$. La razón por la cual se explica la

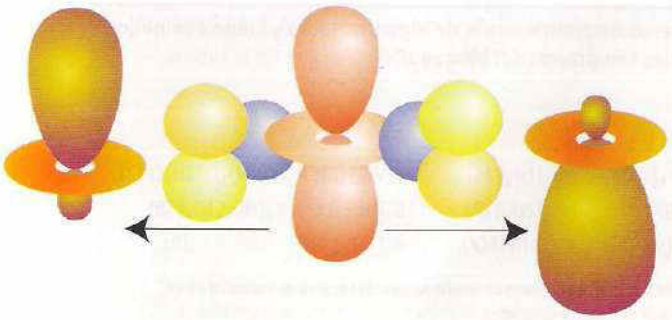


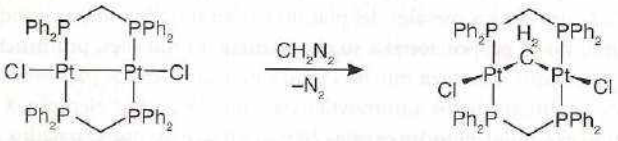
Figura 18.6 Hibridación *s*, p_z y d_{z^2}. Con la selección de fases mostrada aquí, se puede formar un par de orbitales colineales que pueden utilizarse para formar enlaces σ fuertes.

formación de compuestos de coordinación con geometría lineal es la semejanza energética de los orbitales externos *nd*, $(n + 1)s$ y $(n + 1)p$, que permite la formación de orbitales híbridos *spd* (figura 18.6).

El carácter blando de Cu^+, Ag^+ y Au^+ queda de manifiestro por su orden de afinidad hacia los iones halogenuro: $I^- > Br^- > Cl^-$. La formación de complejos, como ocurre en la formación de $[Cu(NH_3)_2]^+$ y $[AuI_2]$, provee un medio de estabilizar el estado de oxidación +1 de estos metales en solución acuosa. También se conocen muchos complejos tetraédricos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) (sección 8.2).

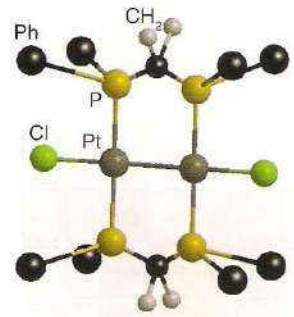
Los metales del platino y el oro en estados de oxidación que tienen una configuración d^8, entre los cuales se incluyen el Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) y Au(III), forman frecuentemente complejos planos cuadrados, como sucede con el $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Las reacciones características de estos complejos son la sustitución de ligantes (sección 20.4) y, con excepción de los complejos de oro(III), la adición oxidativa (sección 21.22).

Las propiedades de los complejos de platino que tienen ligantes orgánicos se tratarán en el capítulo 21. Se ha encontrado una interesante serie de complejos de Pt(I) y Pd(I), donde dos átomos metálicos se hallan unidos por un enlace M—M además de estar conectados por puentes de ligantes fosfina (**3**). Dichos compuestos sufren reacciones en las que un grupo CH_2 se inserta en el enlace M—M:

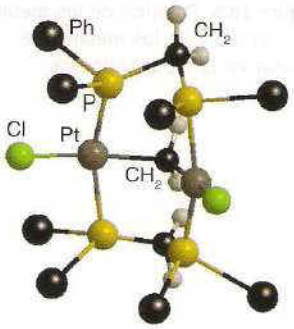


En este ejemplo, el grupo CH_2 se inserta en el enlace M—M y el compuesto resultante (**4**), al que informalmente se le llama *complejo de esqueleto A*, contiene dos grupos planos cuadrados de Pt unidos por un puente de CH_2, además de estar unidos también por los ligantes fosfina.

El carácter noble de estos elementos del bloque *d* desaparece de manera repentina en el Grupo 12, donde los metales se vuelven susceptibles, una vez más, de sufrir oxidación atmosférica. La gran facilidad con que se oxidan los metales del grupo 12 se debe a una reducción de la extensión del enlace intermetálico y a una abrupta disminución de las energías de los orbitales *d* al final del bloque *d*, lo cual da lugar a que los electrones de alta energía $(n + 1)s$ participen en las reacciones.



3 $[Pt_2(Cl)_2(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$



4 $[Pt_2(Cl)_2(\mu\text{-}CH_2)(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$

Compuestos representativos

Tradicionalmente, las propiedades químicas de los metales *d* se visualizan desde la perspectiva de un sólido iónico y complejo que contiene un solo ion metálico rodeado por un grupo de ligantes (capítulo 8). Sin embargo, gracias al desarrollo de mejores técnicas para la determinación estructural, se ha visto que también hay muchos compuestos de los metales del grupo *d* en los que las distancias de enlace metal-metal (M—M) son comparables o incluso menores a las distancias intermetálicas típicas del metal elemental. Estos descubrimientos han favorecido el interés por investigaciones adicionales de rayos X sobre las estructuras de compuestos que podrían presentar enlaces M—M y han inspirado el desarrollo de síntesis diseñadas para ampliar la gama de dichas sustancias. Se conocen ejemplos de este tipo de compuestos, que constituyen clusters metálicos (y no metálicos), para todos los bloques de la tabla periódica (figura 18.7), pero son los que pertenecen al bloque *d* los más numerosos de ellos.

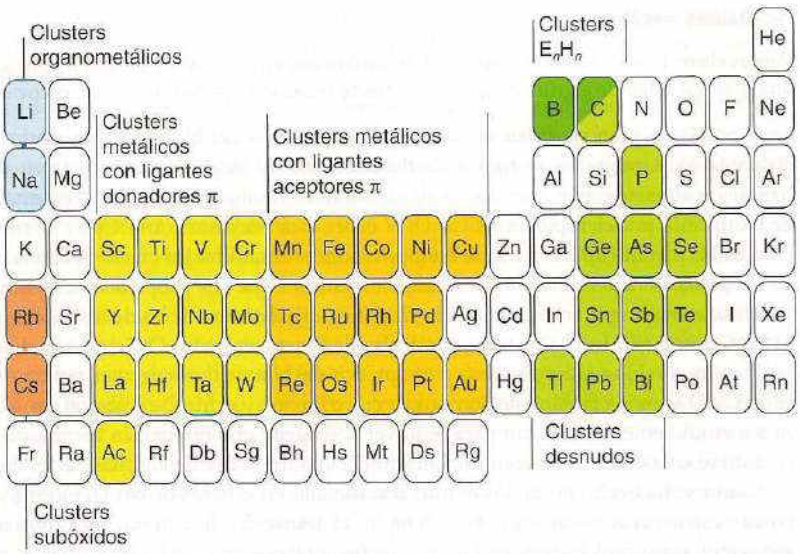


Figura 18.7 Principales clases de clusters y los compuestos que las forman. Nótese que el carbono pertenece a dos clases (por ejemplo, se le puede encontrar como C_8H_8 y como C_{60}). (Adaptado de D.M.P. Mingos y D.J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs [1990].)

Como resultado de la convención de asignar el número de oxidación negativo a cualquier no metal combinado con un metal, se pueden encontrar altos estados de oxidación formales para los metales *d* en algunos de sus compuestos, como es el caso del Re(VII) en el $[ReH_9]^{2-}$ y del W(VI) en el $W(CH_3)_6$. Sin embargo, tales compuestos no son agentes oxidantes en el sentido usual, y se analizan mejor en conjunto con otros compuestos organometálicos (capítulo 21). La siguiente discusión está orientada sólo a compuestos que poseen ligantes electronegativos, como los halógenos, oxígeno, nitrógeno y azufre.

18.7 Halogenuros metálicos

Puntos clave: Se pueden formar halogenuros binarios de todos los elementos del bloque *d* en la mayoría de sus distintos estados de oxidación; los dihalogenuros son, típicamente, sólidos iónicos, aunque los halogenuros superiores poseen cierto carácter covalente.

Se conocen halogenuros metálicos binarios para todos los elementos del bloque *d* en casi todos sus estados de oxidación. Como cabría esperar, los halógenos más oxidantes favorecen los estados de oxidación más altos, mientras que los halogenuros binarios con estados de oxidación más bajos suelen ser más estables con yoduros y con bromuros.

De todos los grupos, sólo los miembros del grupo 11 (Cu, Ag, Au) forman monohalogenuros simples. Para el Cu, estas sales son muy insolubles en agua y sólo se disuelven cuando forman complejos con otros ligantes (que incluyen los halogenuros). Los halogenuros de plata(I), que son ligeramente solubles, son fotosensibles y se descomponen formando el metal (proceso que se explota en la industria fotográfica). El único monohalogenuro de Au que existe es el cloruro, pero se oxida con el agua.

Más comunes son los dihalogenuros que, como se vio en la sección 18.3b (tabla 18.2), son típicamente sólidos iónicos que se disuelven en agua para formar los iones M^{2+}; algunos de los dihalogenuros de los metales tempranos del bloque *d* son reductores. Muchos de los halogenuros intermediarios exhiben enlaces M—M y forman clusters (sección 18.11).

Para la mayoría de los elementos del bloque *d* se conocen halogenuros superiores. El carácter covalente se vuelve más notorio con un estado de oxidación elevado, en especial cuando están acompañados por halógenos pesados. Por ejemplo, en el grupo 4, mientras que el TiF_4 es un sólido cuyo punto de fusión es de 284° C, el $TiCl_4$ funde a −24° C y hierve a 136° C. En el grupo 6, ni siquiera los compuestos con flúor tienen un carácter iónico, y así tanto el MoF_6 como el WF_6 son líquidos a temperatura ambiente (tabla 18.3).

18.8 Óxidos metálicos y oxo-complejos

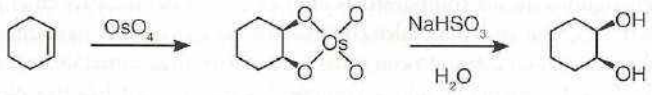
Debido a que se puede disponer de oxígeno muy fácilmente ya sea en medios acuosos, en la atmósfera y como átomo donador en muchas moléculas orgánicas, no es sorprendente que los óxidos y los ligantes que contienen oxígeno desempeñen un papel significativo en la química de los elementos metálicos.

(a) Óxidos metálicos

Puntos clave: Existe toda una diversidad de óxidos con elementos del bloque *d*; estos óxidos tienen una gran variedad de estructuras, que van desde redes iónicas hasta moléculas covalentes.

Se conoce una gran cantidad de óxidos con elementos del bloque *d* con distintas estructuras (tabla 18.5). Aunque ya se ha estudiado la capacidad del oxígeno para favorecer estados de oxidación altos, también se conocen algunos óxidos de algunos elementos en muy bajos estados de oxidación: por ejemplo, en el Cu_2O, el cobre está presente como Cu(I). A su vez, para muchos de los metales de la serie 3*d* se conocen monóxidos, todos los cuales tienen la estructura tipo de sal gema, característica de los sólidos iónicos aunque sus propiedades, estudiadas con mayor detalle en el capítulo 23, tienen desviaciones significativas de las de un modelo iónico simple $M^{2+}O^{2-}$. Por ejemplo, el TiO tiene conductividad metálica y el FeO siempre es deficiente en hierro. Los monóxidos de los elementos tempranos del bloque *d* son agentes reductores fuertes; por ello, el TiO se oxida fácilmente con agua o con oxígeno, y el MnO exhibe tal oxofilia que se utiliza a menudo en el laboratorio para remover el oxígeno que impurifica los gases inertes, incluso cuando se encuentra en concentraciones muy bajas del orden de algunas partes en mil millones.

Como se ha hecho notar, los óxidos con metales en estados de oxidación muy altos pueden poseer estructuras covalentes. Por ejemplo, el tetróxido de rutenio y el tetróxido de osmio son compuestos moleculares con puntos de fusión bajos, muy volátiles y tóxicos, que se utilizan como agentes oxidantes selectivos. De hecho, el tetróxido de osmio se usa ampliamente para oxidar los alquenos a dioles-1,2 *cis*:



(b) Oxo-complejos mononucleares

Puntos clave: La conversión de un ligante acuo a un ligante oxo está favorecida por un pH alto y por un estado de oxidación alto para el átomo metálico central; en los complejos de vanadio en estado de oxidación +4 o +5, la posición *trans* al ligante oxo puede estar vacía u ocupada por un ligante débil.

Esta sección se centra en el estudio del ligante oxo (O^{2-}) y en su habilidad para favorecer estados de oxidación altos de los metales químicamente duros que están a la izquierda en el bloque *d*. Otro tema importante es la relación que existe entre los ligantes oxo y acuo (OH_2), que resulta de un equilibrio de transferencia protónica.

En solución acuosa, es típico encontrar los metales en estados de oxidación altos formando oxoaniones, como el permanganato (MnO_4^-), que contiene Mn(VII), y el cromato (CrO_4^{2-}), que contiene Cr(VI). La existencia de estos oxoaniones contrasta con el hecho de que los mismos metales, en estados de oxidación bajos forman iones acuo, como el $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ para el manganeso(II) y el $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ para el cromo(II).

La preferencia por la formación de un oxo-complejo sobre la de un acuo complejo se favorece por un pH alto porque, en solución básica, los iones OH^- tienden a remover protones de los ligantes acuo. La existencia de complejos acuo para cationes metálicos en estado de oxidación bajo se puede entender advirtiendo el efecto electroatractor relativamente pequeño que ejercen estos cationes sobre los átomos de O del ligante OH_2. Como resultado, los ligantes acuo son solamente donadores débiles de protones.

Tabla 18.5 Estructuras de los compuestos MO, con metales del bloque *d*

	Grupo						
	4	5	6	7	8	9	10
Estructura tipo sal gema (sombreado)	Ti Zr	V		Mn	Fe	Co	Ni Pd*

* Estructura tipo PtS (plana cuadrada, con un átomo metálico tetracoordinado).

Adaptado de A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Oxford University Press (1984).

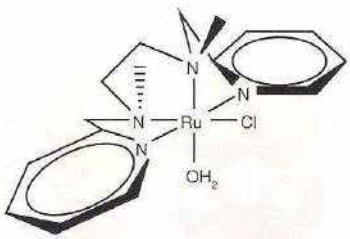
Por el contrario, un ion metálico en un estado de oxidación alto reduce la densidad electrónica de los átomos de O a los cuales está enlazado y con ello aumenta la acidez de Brønsted de los ligantes OH_2 y OH^-.

La influencia del pH en la estabilidad de los diferentes estados de oxidación se puede resumir con un diagrama de Pourbaix (sección 5.13). El ejemplo que se muestra en la figura 18.8 es para el complejo (**5**), que contiene un ligante tetradentado L que permite mantener una geometría de coordinación semejante en un amplio intervalo de condiciones. El complejo acuo *cis*-$[RuLCl(OH_2)]^+$ en solución y a pH = 2 es estable hasta +0.40 V. Por encima de este potencial, se produce una oxidación simple (es decir, la pérdida de un electrón) para dar *cis*-$[RuLCl(OH_2)]^{2+}$. En condiciones aún más oxidantes (a +0.95 V) y a pH = 2 se producen tanto la oxidación como una desprotonación para generar una especie oxo de Ru(IV), el *cis*-$[RuLCl(O)]^+$. A un potencial todavía mayor (aproximadamente +1.4 V), una subsiguiente oxidación produce *cis*-$[RuLCl(O)]^{2+}$. Como se ha mencionado, el resultado de condiciones más básicas es la desprotonación de un ligante OH_2, favoreciendo así los complejos hidroxo y oxo. Por ejemplo, a pH = 8, las especies de Ru(III) se desprotonan para formar el complejo *cis*-$[RuLCl(OH)]^+$, que a su vez se convierte en el oxo-complejo de Ru(IV) a un potencial más bajo que para la transformación Ru(III)—Ru(IV) a pH = 2.

En la tabla 18.6 se da una lista de complejos simples con ligantes oxo. Se conocen muchos complejos que contienen la unidad de vanadio(IV), VO^{2+} (a la cual algunas veces se le llama vanadilo), donde el vanadio se encuentra en el penúltimo de los estados de oxidación que puede tener (+4). Los complejos de vanadilo contienen, por lo general, cuatro ligantes adicionales y tienen una geometría de pirámide cuadrada (**6**). Muchos de estos complejos d^1 tienen un color azul (que es resultado de una transición *d*–*d*) y pueden coordinarse por medio de un enlace débil a un sexto ligante, en la posición *trans* al ligante oxo. La longitud de enlace VO en el vanadilo del $[VO(acac)_2]$ (158 pm) es corta en comparación con las longitudes de enlace VO que se forman entre el vanadio y los ligantes acac (197 pm). La longitud del enlace corta en los complejos de vanadilo, junto con el hecho de que la vibración de alargamiento del VO se presenta a números de onda bastante altos (940-1 000 cm^{-1}), constituyen una evidencia sólida de la existencia de enlaces múltiples en el VO, donde los pares no compartidos del ligante oxo son donados al átomo central de vanadio. En la figura 18.9 se muestra el traslapo π de los orbitales V3*d*—O2*p* implicados en el enlace múltiple. Gracias a esta ilustración se puede ver que el ligante O^{2-} es no sólo un donador σ, sino también un donador π capaz de formar dos enlaces π y con ello aumentar el orden de enlace hasta tres. A este fuerte enlace múltiple con el átomo de oxígeno parece atribuirse la influencia *trans* del ligante oxo, que desfavorece la coordinación de un ligante en una posición *trans* al O (sección 20.5).

En su estado de oxidación más alto, +5, el vanadio forma una amplia serie de compuestos oxo, muchos de los cuales son especies polioxo que se estudiarán después. El compuesto oxo más sencillo, el $[V(O)_2(OH_2)_4]^+$, existe en la solución ácida que se forma cuando se disuelve en agua el escasamente soluble óxido de vanadio(V), V_2O_5. Este complejo de color amarillo claro tiene una geometría *cis* (**7**) y es también un buen ejemplo de la influencia *trans* que ejerce un ligante oxo: la geometría *cis* minimiza la competencia entre los ligantes oxo por formar enlaces π con el átomo de vanadio. Como se muestra en la figura 18.10, en la configuración *trans*, los dos ligantes O^{2-} forman enlaces π con el mismo par de orbitales *d*; por el contrario, en la configuración *cis*, el átomo metálico sólo tiene un orbital *d* común con los orbitales π de los átomos de O.

En contraste con la estructura *cis* del complejo d^0 $[V(O)_2(OH_2)_4]^+$, se conocen muchos complejos *trans*-dioxo para los centros metálicos d^2 Os(VI) y Re(V) (**8**); algunos ejemplos de estos complejos aparecen en la tabla 18.6. Esta geometría está favorecida probablemente porque la configuración *trans* deja vacío un orbital de baja energía, que entonces puede ser ocupado por



5 *cis*-$[RuLCl(OH_2)]^{2+}$

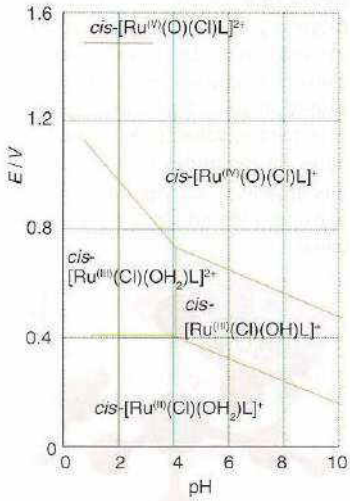
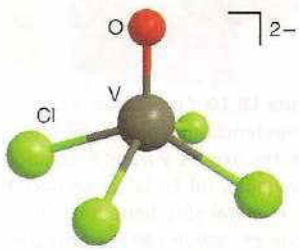


Figura 18.8 Diagrama de Pourbaix para el *cis*-$[RuLCl(OH_2)]^{2+}$ (**5**) y especies relacionadas. (Adaptado de C.-K. Li, W.-T. Wang, C.-M. Chi, K.-Y. Wong, R.-J. Wang y T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1909.)



6 $[VOCl_4]^{2-}$

Tabla 18.6 Algunos monooxo y dioxo complejos comunes

Grupo	Elemento, configuración	Estructura	Fórmula
5	V(IV), d^1	Pirámide cuadrada	$[V(O)(acac)_2]$, $[V(O)Cl_4]^{2-}$
	V(V), d^0	*cis*-Octaédrica	$[V(O)_2(OH_2)_4]^+$
6	Mo(VI), d^0; W(VI), d^0	Tetraédrica	$[M(O)_2(Cl_2)]$
7, 8	Re(V), d^2; Os(VI), d^2	*trans*-Octaédrica	$[Re(O)_2(CN)_4]^{3-}$
			$[Os(O)_2(Cl)_2]$
			$[Os(O)_2(Cl)_4]^{2-}$

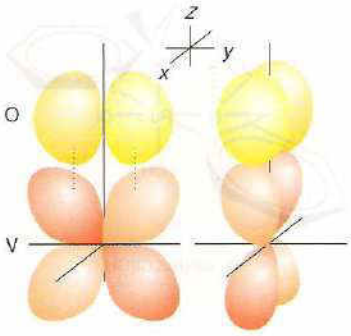
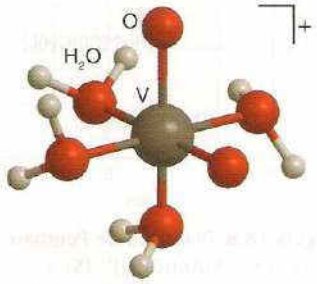


Figura 18.9 Enlace *d-p* π entre el oxígeno y el vanadio en el catión vanadilo, VO^{2+}. Es conveniente considerar que los números de oxidación son –2 para el oxígeno y +4 para el vanadio. Así, ambos pares de electrones para los dos enlaces π son aportados por el óxido a los orbitales d_{yz} y d_{zx} del metal.



7 $[V(O)_2(OH_2)_4]^+$

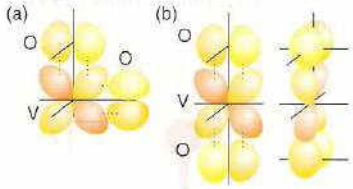


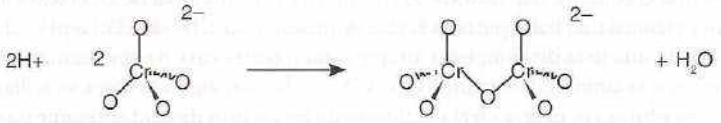
Figura 18.10 Comparación de la competencia que existe entre los ligantes oxo *cis* y *trans* enlazados al vanadio. (a) En la configuración *cis*, el metal sólo tiene un orbital *d* que es común con los orbitales π en los átomos de O. (b) En la configuración *trans*, el átomo metálico tiene dos orbitales *d* en común con los orbitales π en los dos átomos de O.

los dos electrones d. De acuerdo con esta explicación, al evitar el efecto desestabilizador de los electrones d^2 se compensa, por mucho, la desventaja de que los ligantes oxo tengan que competir por el mismo orbital *d* cuando están en la geometría *trans*.

(c) Polioxometalatos

Puntos clave: Cuando se hallan en sus estados de oxidación más altos, los metales de los grupos 5 y 6 forman rápidamente polioxometalatos y heteropolioxometalatos; el pH es crucial para determinar cuáles son los compuestos que habrán de formarse.

Un **polioxometalato** es un oxoanión que contiene más de un átomo metálico. El ligante OH_2 que se forma por la protonación de un ligante oxo a pH bajo puede ser eliminado del átomo metálico central, dando como resultado la condensación de oxometalatos mononucelares. Un ejemplo conocido es la reacción que se produce entre una solución básica de cromato, que tiene un color amarillo, y un exceso de ácido para formar el ion dicromato, que contiene un puente oxo y que es de color naranja:

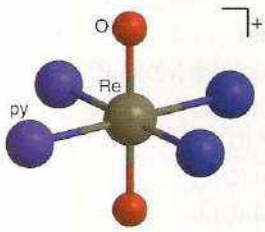


$$2\,CrO_4^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

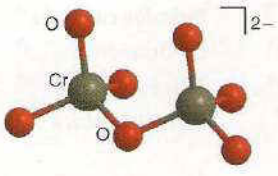
En solución muy ácida se forman especies con cadenas más largas de Cr(VI) unidas por puentes oxo. La tendencia del Cr(VI) a formar especies polioxo está limitada por el hecho de que los tetraedros que forman los oxígenos se unen sólo a través de los vértices: si estos tetraedros compartiesen aristas y caras, la distancia entre los átomos metálicos sería demasiado corta. En contraste, se ha encontrado que en los complejos metálicos oxo penta y hexacoordinados, que son comunes para los átomos metálicos voluminosos de las series 4*d* y 5*d*, pueden compartir ligantes oxo entre vértices o aristas; estas posibilidades estructurales hacen que haya variedad más rica de polioxometalatos para estas series que para la serie 3*d*.

Los vecinos del cromo en los grupos 5 y 6 forman complejos polioxo hexacoordinados (figura 18.11). Del grupo 5, el vanadio es el elemento que genera mayor cantidad de polioxometalatos, siendo la mayoría de éstos con V(V) y sólo algunos con V(IV) o con una mezcla de estados de oxidación V(IV)—V(V). En los grupos 5 y 6, la formación de polioxometalatos es más pronunciada para el vanadio(V), el molibdeno(VI) y el tungsteno(VI).

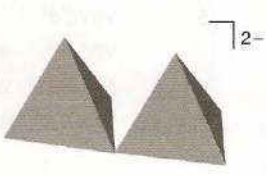
Con frecuencia es conveniente representar las estructuras de los iones polioxometalato con poliedros, en cuya estructura se entiende que el átomo metálico está ubicado en el centro, rodeado por átomos de O que están en los vértices. Por ejemplo, en el caso del ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, la compartición del átomo de O ubicado en el vértice común de ambos tetraedros puede ser representada en la forma tradicional (**9**) o mediante poliedros (**10**). De manera semejante y como se muestra en la figura 18.12, la importante estructura M_6O_{19} adoptada por $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ y el $[W_6O_{19}]^{2-}$ se puede representar tanto con la estructura tradicional como con la de poliedros. Las estructuras de esta serie de polioxometalatos contienen átomos terminales de O (aquellos que se proyectan hacia el exterior y que están unidos a un solo átomo metálico) y dos tipos de átomos de O que forman puentes: aquellos entre dos átomos metálicos, M—O—M, y un átomo de O hipercoordinado que está en el centro de la estructura y que es común a los seis átomos metálicos. La estructura consiste en seis octaedros MO_6, cada uno compartiendo una arista con cuatro vecinos. La simetría global del arreglo geométrico M_6O_{19} es O_h. Otro ejemplo de un polioxometalato es el $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (**11**). Como se muestra en la fórmula, el ion está protonado.



8 $[Re(O)_2(py)_4]^+$



9 $Cr_2O_7^{2-}$



10 $Cr_2O_7^{2-}$

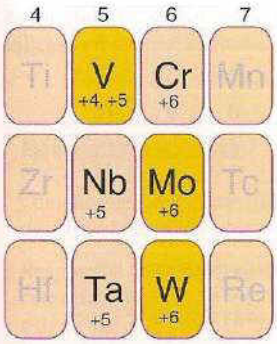


Figura 18.11 Elementos del bloque *d* que forman polioxometalatos. Los elementos en amarillo son los que forman una mayor variedad de polioxometalatos.

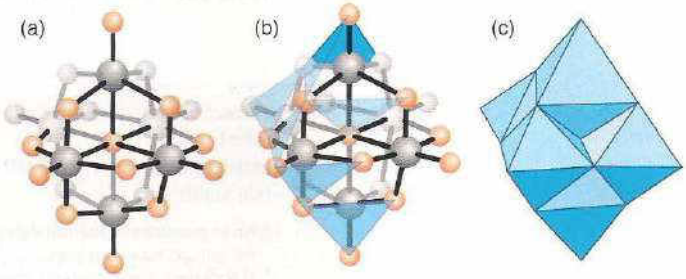


Figura 18.12 (a) Representación convencional y (c) representación de poliedros de los seis octaedros que comparten aristas en el $[M_6O_{19}]^{2-}$. La estructura central (b), muestra el proceso de construcción de la representación de poliedros.

Es común que los polioxometalatos tengan equilibrios de transferencia protónica, los cuales pueden estar acompañados de reacciones de condensación y fragmentación. Los aniones polioxometalato suelen prepararse mediante un cuidadoso ajuste del pH y de la concentración: por ejemplo, los polioxomolibdatos y los polioxotungstatos se forman por la acidificación de soluciones de los molibdatos y tungstatos simples:

$$6\,[MoO_4]^{2-}(ac) + 10\,H^+(ac) \rightarrow [Mo_6O_{19}]^{2-}(ac) + 5\,H_2O(l)$$

$$8\,[MoO_4]^{2-}(ac) + 12\,H^+(ac) \rightarrow [Mo_8O_{26}]^{4-}(ac) + 6\,H_2O(l)$$

También son comunes los polioxometalatos de metales mezclados, como sucede con el $MoV_9O_{28}^{5-}$. También existe una gran gama de heteropolioxometalatos, como los molibdatos y tungstatos, que también pueden incorporar a su estructura fósforo, arsénico y otros heteroátomos. Por ejemplo, el $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ contiene un tetraedro de PO_4^{3-} que comparte átomos de O con los grupos octaédricos MoO_6 que lo rodean (**12**). Se pueden incorporar muy diversos heteroátomos a esta estructura; la fórmula general es $[X(+N)Mo_{12}O_{40}]^{(8-N)-}$, donde X(+*N*) representa el estado de oxidación del heteroátomo X, que puede ser As(V), Si(IV), Ge(IV) o Ti(IV). Los heteropolioxoaniones análogos de tungsteno pueden incorporar una gama aun más amplia de heteroátomos. Los heteropolioxomolibdatos y tungstatos pueden sufrir reducciones de un electrón sin que haya cambio alguno en su estructura, pero con la formación de un color azul intenso. Al parecer, el color proviene de la excitación del electrón extra desde el Mo(V) o del W(V) a una posición adyacente de Mo(VI) y W(VI).

11 $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$

12 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$

18.9 Sulfuros metálicos y complejos con azufre

Puntos clave: Los metales de las series 4*d* y 5*d* suelen formar disulfuros en los que los iones metálicos y los iones sulfuro se alternan en capas; generalmente, los sulfuros binarios de los metales *d* tempranos tienen una estructura en capas, mientras que el Fe^{2+} y muchos de los disulfuros de los metales *d* tardíos contienen unidades discretas de iones S_2^{2-}; es común encontrar ligantes polisulfuro quelantes en compuestos de coordinación metal-azufre con los metales de las series 4*d* y 5*d*; el azufre prefiere centros metálicos que no se encuentren en estados de oxidación elevados.

El azufre es más blando y menos electronegativo que el oxígeno. Este elemento posee una mayor cantidad de estados de oxidación y una mayor afinidad por los metales blandos que están a la derecha en el bloque *d*. Por ejemplo, se puede precipitar muy fácilmente sulfuro de zinc(II) cuando se añade $Zn^{2+}(ac)$ a una solución acuosa que contenga H_2S y NH_4OH (para ajustar el pH), mientras que el más duro $Sc^{3+}(ac)$ da $Sc(OH)_3(s)$. La contribución covalente a la entalpía reticular de los sulfuros de todos los metales blandos no se puede compensar en agua, así que la mayoría de los sulfuros sólo son muy poco solubles en este disolvente. Otra característica importante del azufre es su tendencia a formar iones sulfuro unidos en forma de cadena. Se ha sintetizado una amplia gama de compuestos que contienen S_n^{2-}, y los polisulfuros más pequeños se pueden utilizar como ligantes para quelar iones metálicos del bloque d.

Tabla 18.7 Estructuras de los compuestos MS del bloque *d**

	Grupo						
	4	5	6	7	8	9	10
Estructura del arsenuro de níquel (sombreado)	Ti	V		Mn†	Fe	Co	Ni
Estructura de la sal gema (sin sombrear)	Zr	Nb					

* No se muestran los monosulfuros metálicos del grupo 6; algunos de los metales más pesados tienen estructuras más complejas.
† El MnS tiene dos estructuras polimórficas: uno tiene la estructura de la sal gema y el otro la estructura de la wurtzita.

Tabla 18.8 Estructuras de los compuestos MS_2 del bloque *d**

	Grupo							
	4	5	6	7	8	9	10	11
Estructura en capas (sombreado)	Ti			Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Estructura de pirita o marcasita (sin sombrear)	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh		
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	

* Los metales que no se muestran no forman disulfuros o los disulfuros que generan tienen estructuras complejas.
Adaptado de A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Oxford University Press (1984).

(a) Monosulfuros

Al igual que como sucede con los monóxidos de los metales del grupo *d*, los monosulfuros son más comunes para la serie 3*d* (tabla 18.7); sin embargo, contrariamente a lo que sucede con los monóxidos, los monosulfuros tienen la estructura del arsenuro de níquel (figura 3.35). Las diferentes estructuras son consistentes con el hecho de que la estructura de sal gema de los monóxidos está favorecida para la combinación iónica catión-anión (más dura), mientras que la estructura del arsenuro de níquel está favorecida para combinaciones con un carácter más covalente (más blando). Cabe esperar que los compuestos que tengan enlaces metal-metal apreciables posean la estructura del arsenuro de níquel, ya que este sistema permite que las distancias metal-metal sean menores al exhibir un empaquetamiento hexagonal. La mayoría de los iones metálicos de la serie 3*d* forman monosulfuros.

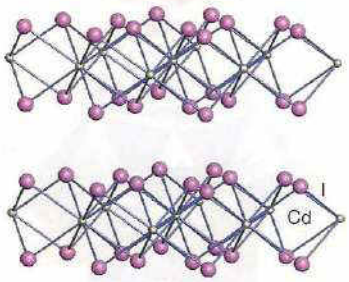


Figura 18.13 Estructura de CdI_2, que es adoptada por muchos disulfuros.

(b) Disulfuros

Los disulfuros de los metales *d* se pueden clasificar, en primera instancia, en dos clases (tabla 18.8): una consiste en compuestos formados por capas, con la estructura del CdI_2 o del MoS_2, y la otra consistente de compuestos que contienen unidades discretas de iones S_2^{2-}.

Los disulfuros en capas están constituidos por una capa de sulfuros, otra del metal y otra más de sulfuros (figura 18.13). Estos sándwiches se apilan uno arriba del otro en el cristal con las capas de sulfuro en un bloque adyacente a una capa de sulfuro en la siguiente. Claramente, esta estructura no concuerda con el modelo iónico simple y su formación revela el carácter covalente de los enlaces que se producen entre el ion sulfuro blando y los cationes metálicos *d*. En esta estructura de capas, el ion metálico está rodeado por seis átomos de S. Su ambiente de coordinación es octaédrico en algunos casos (como ocurre con el PtS_2) y prismático trigonal en otros (como sucede con el MoS_2). La estructura en capas del MoS_2 se favorece al presentarse enlaces S—S, como lo revelan las cortas distancias S—S en cada uno de los bloques del MoS_2. El hecho de que gran número de tales compuestos tenga una estructura prismática trigonal no concuerda con la estructura de los complejos metálicos que se han aislado, en los cuales lo más común por mucho es el arreglo octaédrico para los ligantes. Algunos de los sulfuros metálicos con estructura en capas sufren fácilmente reacciones de intercalación en donde los iones o moléculas pueden penetrar entre las capas de sulfuro adyacentes (sección 23.11).

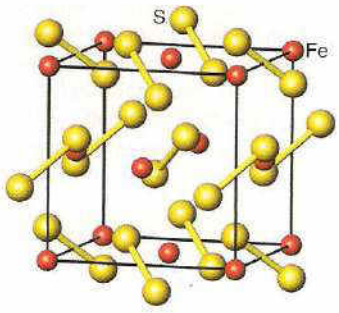


Figura 18.14 La estructura de la pirita, FeS_2.

Los compuestos que contienen unidades discretas del ion S_2^{2-} adoptan la estructura de la pirita o de la marcasita (figura 18.14). La estabilidad del ion formal S_2^{2-} en los sulfuros metálicos

es mucho más grande que la del ion O_2^{2-} en los peróxidos, así que hay mucho más sulfuros metálicos (en los que el anión es S_2^{2-}) que peróxidos de metales del grupo *d*.

Ejemplo 18.2 Contraste de las estructuras de dos diferentes disulfuros del bloque *d*

Compare las estructuras del MoS_2 y del FeS_2 y explique su existencia en función de los estados de oxidación de los iones metálicos.

Respuesta El punto clave consiste en decidir si es más probable que los metales se encuentren como M(IV), en cuyo caso los dos átomos de S se hallarán presentes como iones S^{2-}. Si el estado de oxidación M(IV) no es accesible, el metal puede estar como M(II) y los átomos de S como la especie S_2^{2-}, que implica la existencia de un enlace S—S. Debido a que se oxida rápidamente, el S^{2-} puede ser encontrado sólo con un ion metálico que se encuentre en un estado de oxidación que no sea fácilmente reducible. Como sucede con muchos de los metales de las series 4*d* y 5*d*, el molibdeno se oxida fácilmente a Mo(IV), así que el Mo(IV) puede coexistir con la especie S^{2-}. El sulfuro de molibdeno(IV) (MoS_2) tiene una estructura de capas típica de los disulfuros metálicos. Por otra parte, el hierro se oxida fácilmente a Fe(II) pero no a Fe(IV); por ello, el Fe(IV) no puede coexistir con la especie S^{2-} y será más probable que el compuesto contenga unidades discretas de Fe(II) y S_2^{2-}. El nombre del mineral que forma el FeS_2 es pirita; su nombre común, "oro de los tontos", hace referencia a su color que en ocasiones hace pensar que se trata de este metal.

Autoevaluación 18.2 El sulfuro de molibdeno(IV) es un lubricante muy efectivo. Sugiera una posible razón que explique esta propiedad.

(c) Compuestos sulfuro

La química de coordinación del azufre es muy diferente de la del oxígeno. Su diferencia radica en la habilidad del azufre para formar cadenas gracias a la disponibilidad de sus orbitales vacíos 3*d*, de baja energía, que permiten que el azufre actúe como aceptor π, así como en la preferencia del azufre por los centros metálicos que no se hallen en estados de oxidación altos.

Los complejos tiometalato simples, como el $[MoS_4]^{2-}$, se pueden sintetizar fácilmente al hacer pasar H_2S gaseoso a través de una solución acuosa básica que contenga iones molibdato o tungstato:

$$[MoO]^{2-}(ac) + 4\,H_2S(g) \rightarrow [MoS_4]^{2-}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Los aniones tetratiometalato se utilizan como bloques componentes en la síntesis de complejos que contienen más de un átomo metálico. Pueden coordinarse a una gran cantidad de diferentes metales dipositivos, como el Co^{2+} y el Zn^{2+}:

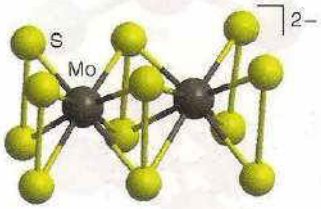
$$Co_2^+(ac) + 2\,[MoS_4]^{2-}(ac) \rightarrow [S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}(ac)$$

Los iones polisulfuro, como el S_2^{2-} y S_3^{2-}, que se forman por la adición de azufre elemental a una solución de sulfuro de amonio, también se pueden utilizar como ligantes. Un ejemplo es el $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ (**13**), que se genera a partir de polisulfuro de amonio y MoO_4^{2-}; este complejo exhibe ligantes S_2^{2-} en los costados. Los polisulfuros más grandes se enlazan con átomos metálicos para formar anillos quelantes, como sucede con el $[MoS(S_4)_2]^{2-}$ (**14**), que contiene ligantes quelantes S_4.

Los clusters de átomos de Fe y S (clusters Fe—S) son cofactores de muchas enzimas, incluida la nitrogenasa, que convierte el N_2 a NH_3 en condiciones ambientales (capítulo 14). Asimismo, se han sintetizado y caracterizado análogos sintéticos, como el cubano que se muestra en (**15**), el cual contiene átomos de Fe y S alternados en las esquinas, de manera que cada átomo de S se enlaza con tres átomos de Fe; a su vez, cada átomo de Fe tiene un grupo tiolato, RS^-, que ocupa una posición terminal. Dichos compuestos se pueden obtener a partir de materias primas sencillas, en ausencia de aire y usando un disolvente polar aprótico como dimetilsulfóxido:

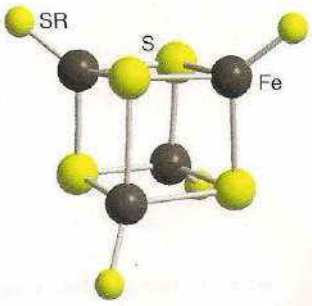
$$4\,FeCl_3 + 4\,NaSH + 6\,RSH + 10\,NaOCH_3 \rightarrow [Fe_4S_4(SR)_4]^{2-} + RS{-}SR + 14\,Na^+ + 12\,Cl^- + 10\,CH_3OH$$

El ion HS^- provee los ligantes sulfuro para la jaula, el ion RS^- sirve como ligante y como agente reductor, y el ion CH_3O^- actúa como base. La adición de $(Et_4N)Cl$, que tiene un catión voluminoso, origina que se formen cristales negros de $(Et_4N)_2[Fe_4S_4(SR)_4]$. Se ha observado que esta reacción se puede llevar a cabo con muchos grupos R diferentes, y los altos rendimientos de reacción que



13 $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$

14 $[MoS(S_4)_2]^{2-}$



15

se obtienen indican que la jaula de Fe_4S_4 es termodinámicamente más estable que otros arreglos posibles. La jaula puede sufrir una reacción de reducción de un electrón reversible para producir $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-}$, una reacción que es importante en reducciones y oxidaciones biológicas.

18.10 Complejos nitruro y alquilidino

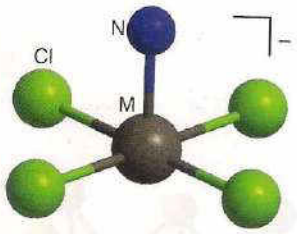
Puntos clave: Los metales tempranos de las series *d* con estados de oxidación elevados tienden a formar enlaces múltiples M—L; estos enlaces debilitan los de los ligantes que se encuentren en *trans* a ellos.

El ligante nitruro (N≡) y el ligante alquilidino (RC≡, antes conocido como acetiluro) son isolobales y se representan formalmente como N^{3-} y RC^{3-}. Los compuestos que contienen a estos ligantes generalmente poseen estados de oxidación muy elevados. El altamente reactivo compuesto $(Me_3CO)_3W{\equiv}W(OCMe_3)_3$, por ejemplo, escinde el enlace C≡N del benzonitrilo para dar un ligante nitruro y otro alquilidino:

$$(Me_3CO)_3W{\equiv}W(OCMe_3)_3 + PhC{\equiv}N \rightarrow (Me_3CO)_3W{\equiv}CPh + (Me_3CO)_3W{\equiv}N$$

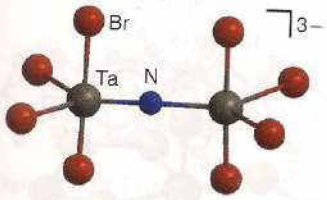
El aspecto que debe destacarse de esta reacción es que se está destruyendo un enlace C≡N a pesar de su considerable fortaleza (890 kJ mol^{-1}). Esto revela que las entalpías de enlace W≡C y W≡N deben ser sustanciales.

Se sabe que tanto los complejos nitruro como los alquilidino poseen longitudes de enlace M—N y M—C cortas, lo cual confirma la existencia de enlaces múltiples metal-ligante. Al igual que el ligante isolobal O^{2-}, estos ligantes debilitan el enlace metal-ligante que esté en disposición *trans*. El orden de esta influencia es RC≡> N≡> O═; este debilitamiento se atribuye a la competencia por la donación π sobre un mismo conjunto de orbitales *d* del metal.



16 $[M(N)Cl_4]^-$

Se conocen muchos complejos nitruro de los elementos de los grupos 5-8. Los más numerosos son los de molibdeno y tungsteno en el grupo 6, de renio en el 7 y de rutenio y osmio en el 8. Se conocen complejos nitruro piramidales cuadrados de fórmula $[MNX_4]^-$ para M(VI), con M = Mo, Re, Ru y Os, y X = F, Cl, Br y (en algunos casos) I. Estas estructuras de pirámide cuadrada (**16**) tienen longitudes de enlace M≡N cortas (de 157 a 166 pm). Aunque en algunos casos hay otro ligante unido en la sexta posición, el enlace resultante es largo y débil, como sucede con los oxo complejos estudiados anteriormente. Se conocen especies del tipo M═N═M, como el $[Ta_2NBr_8]^{3-}$ (**17**), pero se desconocen los análogos de nitrógeno de los polioxometalatos descritos antes.



17 $[(Br)_4Ta(\mu\text{-}N)Ta(Br)_4]^{3-}$

18.11 Compuestos y clusters con enlaces metal-metal

Puntos clave: Muchos metales de las series 4*d* y 5*d* en estados de oxidación bajos forman enlaces metal-metal con un orden de enlace que puede ser hasta de 4, y algunos generan clusters; para los elementos tempranos del bloque *d*, esto se favorece por la presencia de ligantes que sean buenos donadores, mientras que para los elementos tardíos del bloque *d* se necesitan ligantes aceptores π.

Un aspecto general de los metales tempranos del bloque *d* con un estado de oxidación bajo es su habilidad para formar enlaces metal-metal. En la figura 18.7 se muestra cómo se pueden clasificar los compuestos tipo cluster en función del tipo de ligante que tengan. Aunque esta clasificación no es apropiada para todos los compuestos cluster, provee información acerca de los principales tipos de ligantes y algo de comprensión acerca del enlace. Por ejemplo, los compuestos alquil litiados poseen, frecuentemente, grupos alquilo unidos al cluster metálico mediante enlaces multicéntricos de dos electrones. Los clusters de los elementos tempranos del bloque *d* y de los lantanoides por lo general contienen ligantes donadores como Br^-, los cuales pueden llenar algunos de los orbitales de baja energía de estos átomos metálicos deficientes en electrones por medio de donación σ y π de electrones. En contraste, los clusters de los metales ricos en electrones que están a la derecha en el bloque *d* contienen por lo común ligantes aceptores π como el CO, que puede extraer algo de la densidad electrónica del metal. Muchos de los elementos del bloque *p* no requieren ligantes para completar la capa de valencia de los átomos individuales en los clusters, así que pueden existir como **clusters desnudos**, que son clusters sin ligantes con fórmula E_n. Los clusters iónicos Pb_5^{2-} y Sn_9^{4-} son dos ejemplos de clusters desnudos formados por metales.

Las primeras especies descubiertas con enlaces metal-metal de los elementos del bloque *d* fueron compuestos con el ion mercurio(I) Hg_2^{2+}, como el Hg_2Cl_2. Para la mayoría de los metales *d* hoy se conocen compuestos en los que existen enlaces metal-metal. Estos clusters pueden

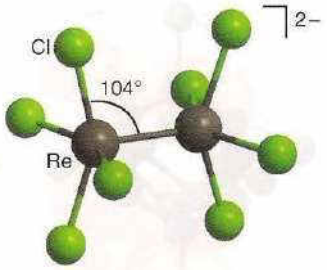
tener enlaces M—M, ya sea en un cluster molecular discreto o en compuestos extendidos en estado sólido. Cuando en un cluster no hay ligantes puente, como sucede en el $[Re_2Cl_8]^-$ (**18**), la presencia de un enlace metal-metal es inambigua. Aunque este compuesto puede ser preparado a partir de la reducción de ReO_4^- con un agente reductor convencional (como zinc y ácido diluido), es mejor prepararlo a partir de la reducción de ReO_4^- con cloruro de bencilo. Cuando en un cluster hay ligantes puente, se necesitan observaciones y mediciones muy cuidadosas (típicamente de las distancias de enlace y de las propiedades magnéticas) para identificar la existencia de un enlace metal-metal. Como se verá en la sección 21.20, existe una amplia gama de clusters organometálicos de los elementos que están situados desde la mitad y hasta el final del bloque *d*, que están estabilizados por ligantes aceptores π, particularmente el CO.

Como consecuencia de lo intrincados que son los modelos de enlace en la mayoría de los clusters metálicos, no se pueden determinar con gran precisión las fuerzas de los enlaces metal-metal; sin embargo, algunas evidencias como la estabilidad de los compuestos y la magnitud de las constantes de fuerza de los enlaces M—M indican que la energía del enlace M—M aumenta al descender en un grupo, lo cual se debe quizá a la mayor extensión espacial de los orbitales *d* de los átomos más pesados. Esta tendencia puede ser la razón que explique por qué hay muchos más compuestos con enlaces metal-metal para los elementos de las series 4*d* y 5*d* que para sus homólogos de la serie 3*d*. La figura18.1 revela que los enlaces metal-metal en el bloque *d* son más fuertes para las series 4*d* y 5*d*, y esta característica la mantienen en sus compuestos. En contraste, los enlaces elemento-elemento se debilitan al descender en un grupo en el bloque *p*.

No todos los compuestos con enlaces metal-metal que forman los metales tempranos del grupo *d* son clusters discretos. Existen muchos compuestos extendidos con enlaces metal-metal, como los subhalogenuros de escandio de cadena múltiple, Sc_7Cl_{10} y Sc_5Cl_6 (figura 18.15), y los compuestos en capas, como el ZrCl (figura 18.16). En el ZrCl, los átomos de Zr se encuentran dentro de la distancia de enlace en dos capas adyacentes de átomos metálicos situados entre capas de Cl^-. Ya se ha visto que el Zr y el Sc adoptan los estados de oxidación de sus grupos (+4 y +3, respectivamente) cuando se exponen al aire y a la humedad, por lo que esos compuestos con enlaces metal-metal se preparan en ausencia de aire y humedad. Por ejemplo, el ZrCl se prepara reduciendo el tetracloruro de circonio con circonio metálico en un tubo cerrado hecho de tántalo, a altas temperaturas:

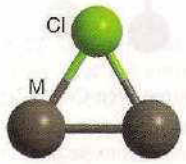
$$3\,Zr(s) + ZrCl_4(g) \xrightarrow{600\text{–}800^\circ C} 4\,ZrCl(s)$$

Los clusters discretos —distintos a los compuestos extendidos de estado sólido con enlaces metal-metal que se acaban de describir— son generalmente solubles y se pueden manejar en solución. Los ligantes donadores π de estos clusters se pueden situar en varias posiciones, como posiciones terminales (**19**), como puentes entre dos átomos metálicos (**20**) o como puentes entre tres átomos metálicos (**21**). En estado sólido, los clusters también pueden unirse por puentes

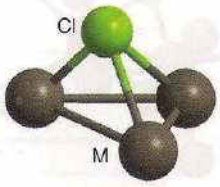


18 $[Re_2Cl_8]^{2-}$

19



20



21

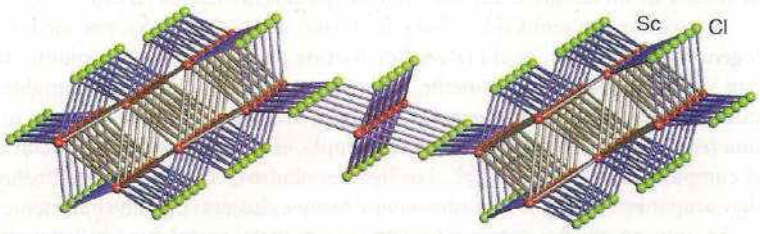


Figura 18.15 Estructura del Sc_7Cl_{10} que muestra una cadena sencilla de átomos de Sc en el centro y cadenas múltiples a cada lado.

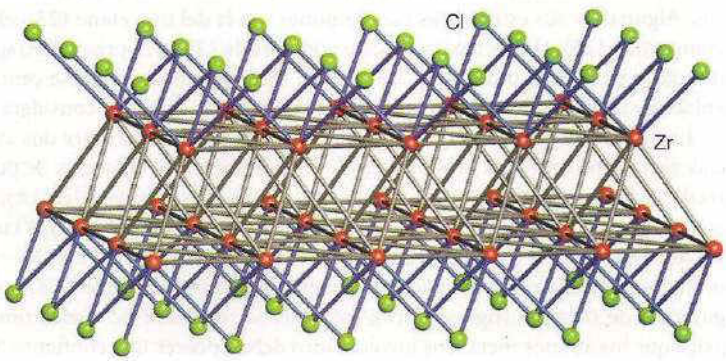
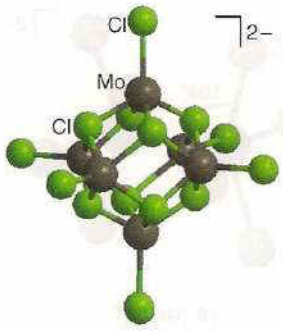
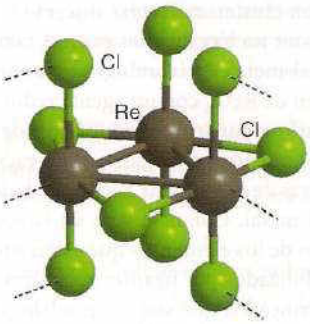


Figura 18.16 La estructura del ZrCl consiste de capas de átomos metálicos dispuestos en una red hexagonal tipo grafito.

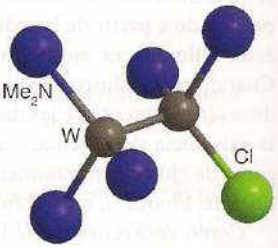


22 $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$

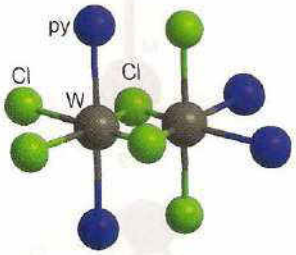
23 $[M_6X_{12}L_6]^{2+}$



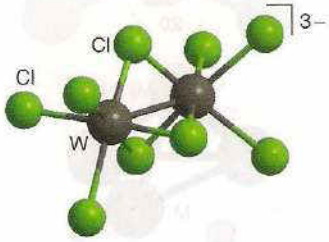
24 $ReCl_3$



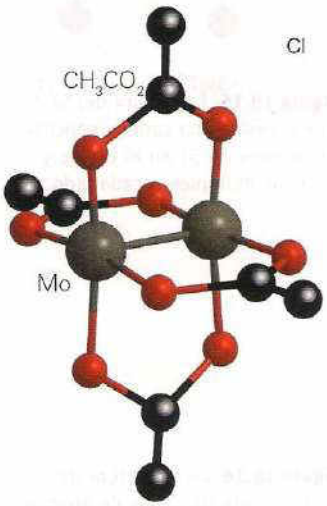
25 $[(Me_2N)_3WWCl(NMe_2)_2]$



26 $[(Cl)_2(py)_2W(\mu\text{-}Cl)_2W(Cl)_2(py)_2]$



27 $[(Cl)_3W(\mu\text{-}Cl)_3W(Cl)_3]^{3-}$



28 $[Mo_2(\mu\text{-}CH_3CO_2)_4]$

de halogenuros o calcogenuros en el estado sólido. Por ejemplo, el compuesto sólido con fórmula $MoCl_2$ consta de clusters octaédricos de Mo unidos por puentes de Cl. La estructura puenteada del $MoCl_2$ contrasta con la estructura del $CrCl_2$, que consiste de átomos discretos de Cr dispuestos en una estructura de rutilo distorsionada. El $MoCl_2$ se puede preparar en un tubo de vidrio sellado, a partir de la reacción del $MoCl_5$ con una mezcla de $NaAlCl_4$ y $AlCl_3$ fundidos, junto con aluminio metálico como agente reductor:

$$MoCl_5(s) + Al(s) \xrightarrow{NaAlCl_4/AlCl_3(l),\ 200^\circ C} MoCl_2(s) + AlCl_3(l)$$

El compuesto es estable respecto a la oxidación en condiciones suaves y cuando se trata con ácido clorhídrico forma el cluster aniónico $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$. Este cluster contiene un arreglo octaédrico de átomos de Mo con un átomo de Cl puenteando cada una de las caras triangulares, y un Cl terminal en cada vértice de Mo (**22**). Estos átomos terminales de Cl pueden ser remplazados por otros halógenos, alcóxidos y fosfinas. Se conoce una serie análoga de compuestos cluster de tungsteno. Una vez formados, dichos compuestos de molibdeno y tungsteno se pueden manipular al aire y en agua a temperatura ambiente debido a sus barreras cinéticas de descomposición. El número de oxidación del metal es +2, por lo que el conteo de los electrones de valencia del metal es $(6 - 2) \times 6 = 24$. Es posible llevar a cabo la oxidación o reducción de un solo electrón de los clusters.

Se conocen clusters octaédricos similares para el Nb y el Ta en el grupo 5 y para el Zr en el grupo 4. El cluster $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{2+}$ y su análogo de tántalo tienen un esqueleto octaédrico con átomos de Cl que puentean las aristas y seis ligantes terminales (**23**). En este caso, el conteo de los electrones de valencia es de 16, si bien estos clusters se pueden oxidar en varias etapas. Un ejemplo del grupo 4 es el $[Zr_6Cl_{18}C]^{4-}$ que tiene el mismo arreglo de átomos metálicos y de Cl alrededor de un átomo de carbono, que ocupa el centro del octaedro.

El tricloruro de renio, que consta de clusters de Re_3Cl_9 unidos por medio de puentes de halogenuro débiles (**24**), es el material de partida para preparar un conjunto de clusters M_3 que han sido estudiados extensamente. Como sucede con el dicloruro de molibdeno, los puentes que unen a estos clusters (*puentes intercluster*) en estado sólido pueden ser rotos por medio de una reacción con algunos ligantes. Por ejemplo, el tratamiento de Re_3Cl_9 con iones Cl^- produce el complejo discreto $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$. Los ligantes neutros, como las trialquilfosfinas, también pueden ocupar estos sitios de coordinación y formar clusters con la fórmula general $Re_3Cl_9L_3$.

Se conocen muchos compuestos con enlaces metal-metal que contienen dos átomos metálicos. Algunas de sus estructuras más comunes son la del tipo etano (**25**), el dioctaedro de arista compartida (**26**), el dioctaedro de cara compartida (**27**) y el prisma tetragonal, que ya ha sido discutido para el caso del $[Re_2Cl_8]^{2-}$. En lo que sigue la atención se centrará sobre el tipo de enlace de la última de estas estructuras, cuyo orden de enlace se considera que está entre 1 y 4.

La figura 18.17 muestra que es posible formar un enlace σ entre dos átomos metálicos gracias al traslapo entre los orbitales d_{z^2} de cada átomo; los enlaces π se pueden generar por el traslapo de los orbitales d_{xz} o d_{yz} (es posible formar dos de estos enlaces π); en adición, se puede constituir un enlace δ a partir del traslapo entre dos orbitales d_{xy}, cuyos cuatro lóbulos se están viendo de frente. El restante orbital $d_{x^2-y^2}$ se utiliza en los enlaces σ M—L. Cuando todos los orbitales de enlace están ocupados se genera un enlace cuádruple M≡M, que posee una configuración de $\sigma^2\pi^4\delta^2$ (figura 18.18); para ésta se requieren ocho electrones de enlace, lo cual exige que los átomos metálicos involucrados deban poseer una configuración d^4.

La evidencia del enlace cuádruple proviene de la observación de que el $[Re_2Cl_8]^{2-}$ tiene un arreglo eclipsado de los ligantes Cl, lo cual es estéricamente desfavorable. Se ha argumentado que el enlace δ, que sólo se forma cuando los orbitales d_{xy} son cofaciales, bloquea al complejo en la configuración eclipsada. Otro ejemplo bien conocido de un compuesto con un enlace cuádruple es el acetato de molibdeno(II) (**28**), que se prepara al calentar $Mo(CO)_6$ con ácido acético:

$$2\ Mo(CO)_6 + 4\ CH_3COOH \rightarrow Mo_2(O_2CCH_3)_4 + 2\ H_2 + 12\ CO$$

El complejo de acetato de dimolibdeno con enlace cuádruple es un excelente material de partida para obtener otros compuestos Mo—Mo. Por ejemplo, el complejo clorado con enlace cuádruple se obtiene al tratar el complejo de acetato con ácido clorhídrico concentrado a temperaturas menores a la ambiente:

$$Mo_2(OCCH_3)_4 + 4\ H^+(ac) + 8\ Cl^-(ac) \rightarrow [Mo_2Cl_8]^{4-}(ac) + 4\ CH_3COOH(ac)$$

Como se muestra en la tabla 18.9, los sistemas con un enlace triple M≡M se forman en complejos que tienen un arreglo de prismático tetragonal cuando se ocupan los orbitales δ y δ^*. Estos complejos son más numerosos que los complejos en los que hay un enlace cuádruple y, debido a que los enlaces δ son débiles, las distancias de enlace M≡M suelen ser similares a

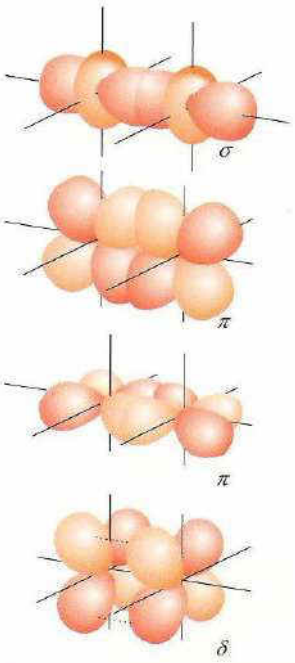


Figura 18.17 Origen de las interacciones σ, π y δ entre los orbitales d de dos átomos metálicos d situados a lo largo del eje z. Sólo se muestran las combinaciones de enlace.

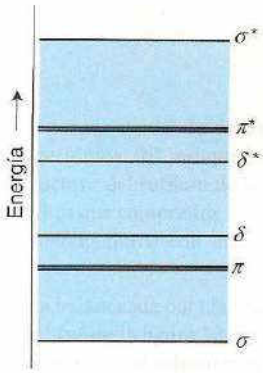


Figura 18.18 Esquema aproximado de los niveles de energía de los orbitales moleculares para las interacciones M—M en un sistema con un enlace cuádruple.

Tabla 18.9 Ejemplos de complejos con enlaces metal-metal con arreglo de prismático tetragonal†

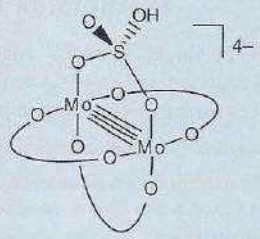
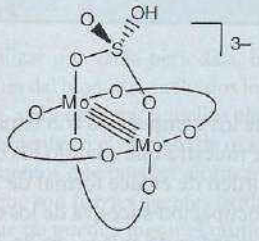
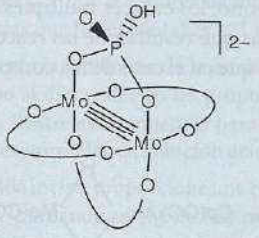
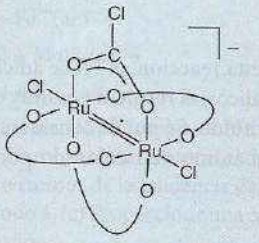
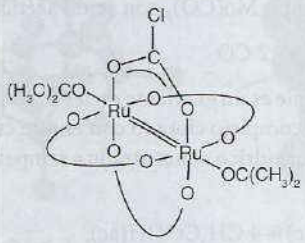
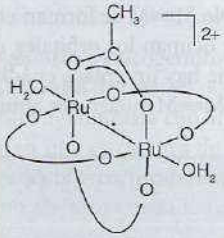
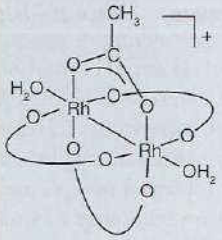
Complejo	Configuración	Orden de enlace	Distancia de enlace M—M/pm
	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	211
	$\sigma^2\pi^4\delta^1$	3.5	217
	$\sigma^2\pi^4$	3	222
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}\pi^{*2}$	2.5	227

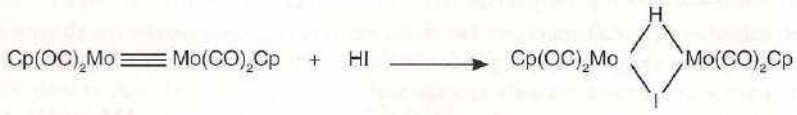
Tabla 18.9 (*continuación*)

Complejo	Configuración	Orden de enlace	Distancia de enlace M—M/pm
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$	2	226
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}\pi^{*4}$	1.5	232
	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	1	239

† Cuando hay ligantes puente múltiples sólo se muestra uno con detalle.
Fuente: F.A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, 1983, **12**, 35.

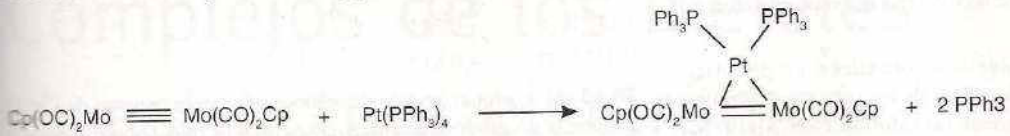
aquellas de los sistemas con enlace cuádruple. Muchos de los compuestos con triple enlace tienen también ligantes puente (tabla 18.9). En esta tabla se muestra que cuando los orbitales δ o δ^* están ocupados por un solo electrón, se obtiene un orden de enlace formal de 3.5. Una vez que se han llenado por completo los orbitales δ y δ^*, la ocupación sucesiva de los dos orbitales π^* de más alta energía conlleva a una nueva reducción del orden de enlace, desde 2.5 hasta 1.

Como sucede con los enlaces múltiples carbono-carbono, los enlaces múltiples metal-metal son centros de reacción, pero la diversidad de estructuras que resultan de las reacciones de los compuestos con enlaces múltiples metal-metal es mayor que en el caso de los compuestos orgánicos. Por ejemplo,



donde Cp denota el grupo ciclopentadienilo, $C_5H_5^-$. En esta reacción, el HI se adiciona el triple enlace y ambos átomos (H y I) puentean los átomos metálicos; el resultado es muy distinto en la adición de HX a un alquino, que genera un alqueno sustituido. Se puede considerar que el producto de reacción contiene un puente MHM 3*c*,2*e* y un átomo de I enlazado por dos enlaces convencionales 2*c*, 2*e*, uno para cada átomo de Mo.

Es posible sintetizar clusters metálicos más grandes por medio de la adición a un enlace múltiple metal-metal. Por ejemplo, el $Pt(PPh_3)_4$ pierde dos ligantes de trifenilfosfina cuando se adiciona al enlace triple Mo—Mo y genera un cluster de tres metales:



Ejemplo 18.3 Predicción de las estructuras probables de halogenuros metálicos

Elabore una lista de las principales clases estructurales de los halogenuros de los metales *d* y decida cuál es la clase más probable para: (a) MnF_2, (b) WCl_2, (c) RuF_6 y (d) FeI_2.

Respuesta Los difluoruros de los metales 3*d* (MnF_2) tienen la estructura simple del rutilo, que es característica de los compuestos iónicos AB_2, mientras que los halogenuros más pesados (FeI_2) suelen presentar una estructura en capas. Los cloruros, bromuros y yoduros de los metales tempranos de las series 4*d* y 5*d* en estado de oxidación bajo poseen enlaces metal-metal (el WCl_2 se halla en esta clase y, de hecho, contiene un cluster de W_6). Los hexahalogenuros son moleculares (RuF_6).

Autoevaluación 18.3 Describa la estructura probable del compuesto que se forma cuando el Re_3Cl_9 se disuelve en un disolvente que contenga PPh_3.

LECTURAS ADICIONALES

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry*, Oxford University Press (1998). Una investigación de la química inorgánica desde la perspectiva de la estructura y el enlace.

R.B. King (ed.), *Encyclopaedia of inorganic chemistry*, Wiley (2005).

M.T. Pope, "Polyoxoanions: synthesis and structure", en *Comprehensive coordination Chemistry II*, vol. 4 (J.A. McCleverty y T.J. Meyer, eds.), capítulo 10, Elsevier (2004). Una discusión de los óxidos metálicos en solución cuyo interés se centra en su tendencia a formar polioxoaniones.

M.H. Chisholm (ed.), *Early Transition metal clusters with π-donor ligands*, VCH, Weinheim (1995).

EJERCICIOS

18.1 Sin utilizar una tabla periódica, haga un esquema de las tres primeras series del bloque *d*, incluidos los símbolos de los elementos. Utilice una C para designar aquellos elementos que pueden encontrarse comúnmente en el número de oxidación de grupo; una O para aquellos elementos que pueden alcanzar el número de oxidación de grupo pero que son fuertes agentes oxidantes, y una N para aquellos elementos que no pueden lograr el número de oxidación del grupo.

18.2 Explique por qué la entalpía de sublimación del Re(s) es 704 kJ mol^{-1}, mientras que la del Mn(s) es 221 kJ mol^{-1}.

18.3 Establezca la tendencia de la estabilidad del número de oxidación de grupo al descender en un grupo de los elementos metálicos del bloque *d*. Ilustre esta tendencia para los grupos 5 y 6, utilizando los potenciales normales en solución ácida.

18.4 Para cada inciso, proporcione una ecuación química balanceada o escriba NR (para indicar que no hay reacción) y racionalice su respuesta en términos de las tendencias en los estados de oxidación.

(a) $Cr^{2+}(ac) + Fe^{3+}(ac) \rightarrow$

(b) $CrO_4^{2-}(ac) + MoO_2(s) \rightarrow$

(c) $MnO_4^-(ac) + Cr^{3+}(ac) \rightarrow$

18.5 (a) ¿Qué ion, el $Ni^{2+}(ac)$ o el $Mn^{2+}(ac)$, es más probable que forme un sulfuro ante la presencia de H_2S? (b) Racionalice su respuesta en términos de la tendencia del carácter duro y blando a lo largo del periodo 4. (c) Proporcione una ecuación química balanceada para esta reacción.

18.6 Preferiblemente sin utilizar ningún texto de referencia: (a) represente al bloque *d* de la tabla periódica, (b) indique los metales que forman difluoruros con la estructura del rutilo o de la fluorita y (c) señale la región de la tabla periódica que comprende los elementos con los cuales se pueden formar halogenuros con enlaces metal-metal y proporcione un ejemplo.

18.7 Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando el *cis*-$[RuLCl(OH_2)]^+$ (véase la figura 18.8) en una solución ácida a 0.2 V se hace altamente básico al mismo potencial. Escriba la ecuación balanceada para cada una de las reacciones sucesivas que ocurran cuando este complejo a pH = 6 y 0.2 V se expone de manera progresiva a un ambiente más oxidante hasta 1.0 V. Dé otros ejemplos y una razón que explique por qué el estado redox del centro metálico afecta el grado de protonación del oxígeno coordinado.

18.8 Proporcione reacciones químicas balanceadas plausibles (o escriba NR en caso de que no haya reacción) para las siguientes combinaciones así como las razones en las que se sustenta su respuesta: (a) $MoO_4(ac)$ con $Fe^{2+}(ac)$ en solución ácida; (b) la preparación de $[Mo_6O_{19}]^{2-}(ac)$ a partir de $K_2MoO_4(s)$; (c) $ReCl_5(s)$ con $KMnO_4$ acuoso; (d) $MoCl_2$ con HBr(ac) tibio; (e) TiO con HCl acuoso en atmósfera inerte, y (f) $Hg^{2+}(ac)$ que se adiciona a Cd(s).

18.9 Especule acerca de las estructuras de las siguientes especies y presente los modelos de enlace para justificar su respuesta: (a) $[Re(O)_2(py)_4]^+$, (b) $[V(O)_2(ox)_2]^{3-}$, (c) $[Mo(O)_2(CN)_4]^{4-}$, y (d) $[VOCl_4]^{2-}$.

18.10 ¿Cuál de los siguientes es más probable que posea las estructuras que son típicas de compuestos: (a) predominantemente iónicos, (b) significativamente covalentes, y (c) con enlaces metal-metal: NiI_2, $NbCl_4$, FeF_2, PtS y WCl_2? Razone las diferencias y especule acerca de las estructuras.

18.11 Indique el llenado probable de los orbitales π y δ de enlace y antienlace, así como el orden de enlace de los siguientes complejos con geometría prismática tetragonal: (a) $[Mo(O_2C(CH_3)_4]$, (b) $[Cr_2(O_2CC_2H_5)_4]$, y (c) $[Cu_2(O_2CCH_3)_4]$.

18.12 Explique las diferencias entre los siguientes pares redox, medidos a 25° C:

MnO_4^-/MnO_2	+ 1.69 V
TcO_4^-/TcO_2	+ 0.74 V
ReO_4^-/ReO_2	+ 0.53 V

18.13 Al adicionar acetato de sodio a soluciones acuosas de Cr(II) se obtiene un producto diamagnético de color rojo. Dibuje la estructura del producto y señale sus rasgos de interés.

PROBLEMAS

18.1 Un químico amateur alega la existencia de un nuevo elemento metálico, el grubio (Gr), que tiene las siguientes características. El Gr metálico reacciona con $H^+(ac)$ 1 M en ausencia de aire para producir $Gr^{3+}(ac)$ y $H_2(g)$. En ausencia de aire, el $GrCl_2(s)$ se disuelve en $H^+(ac)$ 1 M y muy lentamente produce $H_2(g)$ y $Gr^{3+}(ac)$. Cuando el $Gr^{3+}(ac)$ se expone al aire, se produce $GrO^{2+}(ac)$. Utilizando esta información, estime el intervalo de potenciales para (a) la reducción de $Gr^{3+}(ac)$ a Gr(s), (b) la reducción de $Gr^{3+}(ac)$ a $GrCl_2(s)$ y (c) la reducción de $GrO^{2+}(ac)$ a $Gr^{3+}(ac)$. Sugiera un elemento conocido que concuerde con la descripción del grubio.

18.2 Comparada con el bloque *p*, la variación de las propiedades de los elementos del bloque *d* a través de cada periodo es más bien modesta. Proporcione evidencia que sustente esta frase utilizando compuestos isoestructurales como referencia y especule respecto a las razones por las cuales esta frase es verdadera.

18.3 Reflexione en el mecanismo de conducción eléctrica y sugiera cómo varía la conductividad eléctrica en el bloque *d*.

18.4 Muchas sales metálicas se pueden vaporizar, hasta cierto punto, cuando se calientan a altas temperaturas, y sus estructuras pueden ser estudiadas en la fase vapor por medio de difracción de electrones. Especule acerca de las estructuras que esperaría encontrar para las siguientes especies en fase gaseosa y fundamente su respuesta: (a) TaF_5, y (b)MoF_6.

18.5 Proponga métodos en los que los ligantes triamidoamina, $[(RNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$ (donde R es un sustituyente voluminoso) puedan ser utilizados para estabilizar los grupos nitruro, fosfuro y arseniuro (vea R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 9).

Complejos de los metales *d*: estructura electrónica y espectros

19

Los complejos de los metales *d* desempeñan un papel importante en la química inorgánica. En este capítulo discutiremos la naturaleza del enlace ligante-metal en términos de dos modelos teóricos. Comenzaremos con la simple pero útil teoría de campo cristalino, que se basa en el modelo electrostático del enlace, y seguiremos con la más sofisticada teoría del campo de los ligantes. En ambas teorías se usa un parámetro, el del desdoblamiento del campo de los ligantes, para correlacionar las propiedades espectroscópicas y magnéticas. Posteriormente examinaremos los espectros electrónicos de los complejos y veremos cómo la teoría del campo de los ligantes nos permite interpretar las energías y las intensidades de las transiciones electrónicas.

Examinaremos ahora en detalle el enlace, la estructura electrónica y los espectros electrónicos de los complejos de los metales *d* que se introdujeron en el capítulo 8. Para Werner, los colores tan llamativos que tienen muchos de los complejos de los metales *d* fueron un misterio, y no se establecería una explicación para ello sino hasta el periodo que comprende los años entre 1930 y 1960, cuando se pudo resolver el problema por medio de una descripción de la estructura electrónica en términos de los orbitales. Los complejos tetraédricos y octaédricos son los más importantes, así que comenzaremos por ellos.

Estructura electrónica

19.1 Teoría de campo cristalino

19.2 Teoría del campo de los ligantes

Espectros electrónicos

19.3 Espectros electrónicos de átomos

19.4 Espectros electrónicos de complejos

19.5 Bandas de transferencia de carga

19.6 Reglas de selección e intensidad de las transiciones

19.7 Luminiscencia

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Estructura electrónica

Existen dos modelos ampliamente utilizados para explicar la estructura de los complejos de los metales *d*. Uno de ellos (la teoría de campo cristalino) surgió de un análisis de los espectros de los iones de los metales *d* en sólidos; el otro (la teoría del campo de los ligantes) surgió de una aplicación de la teoría de orbitales moleculares. Aunque es mucho más simple, la teoría de campo cristalino capta la esencia de la estructura electrónica de los complejos de manera directa. La teoría del campo de los ligantes se basa en la teoría de campo cristalino y explica una mayor cantidad de propiedades.

19.1 Teoría de campo cristalino

En la **teoría de campo cristalino** el par de electrones sin compartir de un ligante se considera una carga puntual negativa (o la carga parcial negativa de un dipolo eléctrico) que repele a los electrones que están en los orbitales *d* del ion metálico central. El objeto de estudio de esta teoría es el desdoblamiento de los orbitales *d* en conjuntos con diferentes energías y el uso que se le da a este desdoblamiento resultante para racionalizar y correlacionar en base a él los espectros ópticos, la estabilidad termodinámica y las propiedades magnéticas de los complejos.

(a) Complejos octaédricos

Puntos clave: En la presencia de un campo cristalino octaédrico, los orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de tres orbitales degenerados de menor energía (t_{2g}) y un conjunto de dos orbitales degenerados de mayor energía (e_g) separados entre sí por una diferencia de energía Δ_O; el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes aumenta a lo largo de la serie espectroquímica de los ligantes y varía con la identidad y la carga del átomo metálico.

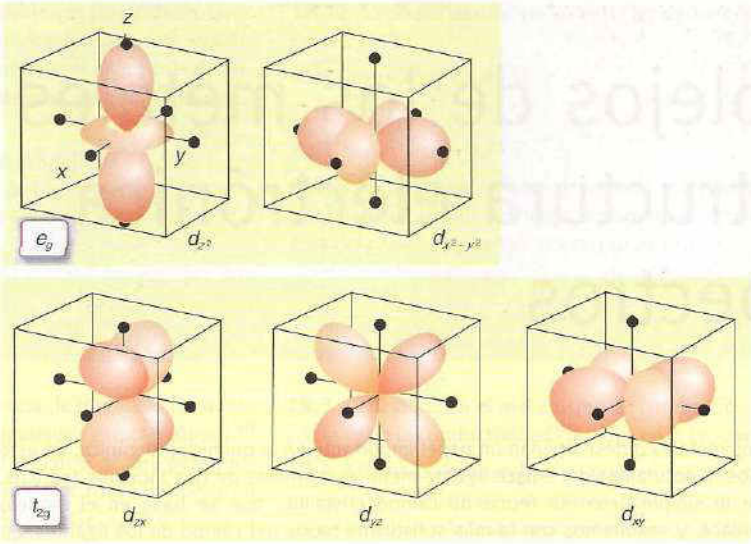


Figura 19.1 Orientación de los cinco orbitales *d* con respecto a los ligantes en un complejo octaédrico: los orbitales degenerados (a) e_g y (b) t_{2g}.

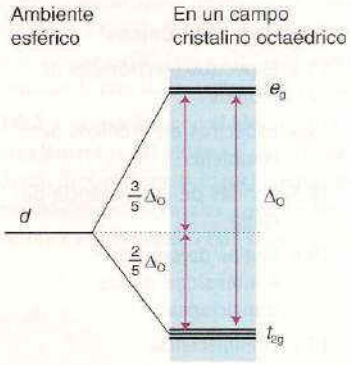


Figura 19.2 Energías relativas de los orbitales *d* en un campo cristalino octaédrico. Nótese que la energía media permanece sin cambio relativo a la energía de los orbitales *d* en un ambiente esférico simétrico (como en un átomo libre).

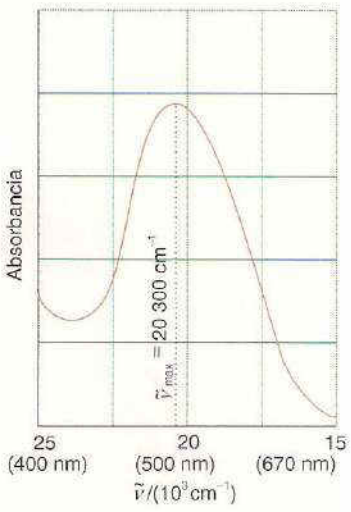


Figura 19.3 Espectro de absorción óptica del $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$.

Cuando se utiliza el modelo del campo cristalino en un complejo octaédrico, se colocan seis cargas puntuales negativas que representan a los ligantes en un arreglo octaédrico alrededor del ion metálico central. Estas cargas (que de ahora en adelante se llamarán *ligantes*) interaccionan fuertemente con el ion metálico central, y la estabilidad del complejo proviene, en gran parte, de esta interacción atractiva entre cargas opuestas. Sin embargo, aunque más pequeño, hay un importante efecto secundario que proviene del hecho de que los electrones en diferentes orbitales *d* interaccionan con los ligantes en diferente grado. Aunque esta interacción diferencial es poco mayor que 10% de la energía total de interacción metal-ligante, tiene consecuencias importantes en las propiedades de los complejos y será el tema principal en esta sección.

Los electrones en los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (de simetría e_g en una geometría O_h; sección 7.5) están situados cerca de los ligantes, sobre los ejes, mientras que los electrones que se hallan en los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} (de simetría t_{2g}) están concentrados entre los ligantes (figura 19.1). Como resultado, los primeros son repelidos más fuertemente por las cargas negativas de los ligantes que los últimos y por ello poseen una mayor energía. La teoría de grupos muestra que los dos orbitales e_g tienen la misma energía (aunque esto no sea aparente en los dibujos) y que los tres orbitales t_{2g} tienen la misma energía. Este simple modelo conduce a un diagrama de niveles de energía en el cual el grupo triplemente degenerado de orbitales t_{2g} queda con menor energía que el grupo doblemente degenerado de orbitales e_g (figura 19.2). La separación entre ambos conjuntos de orbitales se denomina **parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes**, Δ_O (donde el subíndice O indica que el campo cristalino es octaédrico).[1] El nivel de energía que corresponde a un ambiente esférico y simétrico (donde las cargas negativas atribuidas a los ligantes se distribuyen uniformemente a lo largo de una esfera en lugar de estar localizadas en seis posiciones) se define como el **baricentro** del arreglo de los niveles energéticos. Los dos orbitales e_g quedan a $\frac{3}{5}\Delta_O$ arriba del baricentro, mientras que los tres orbitales t_{2g} quedan a $\frac{2}{5}\Delta_O$ debajo de él. Al igual que sucede en la representación de la configuración electrónica de los átomos, se utiliza un superíndice para indicar el número de electrones que hay en cada conjunto de orbitales.

La más simple de las propiedades que se puede interpretar mediante la teoría de campo cristalino es el espectro electrónico de un complejo de un solo electrón. En la figura 19.3 se muestra el espectro de absorción óptica del ion d^1 hexa-acuatitanio(III), $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$. La teoría de campo cristalino asigna el primer máximo de absorción que aparece a 20 300 cm^{-1} (493 nm) a la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ e identifica dicho valor (20 300 cm^{-1}) con el valor de Δ_O del complejo.[2] Es más complicado obtener valores de Δ_O para complejos con más de un electrón *d*, porque la energía de una transición depende no solamente de las energías de los orbitales, sino también de las energías de

[1] En el contexto de la teoría de campo cristalino, el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes debe llamarse *parámetro de desdoblamiento de campo cristalino*, pero aquí se utiliza el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes para evitar la proliferación de términos.

[2] A lo largo de este capítulo se utilizará la convención de indicar las transiciones espectroscópicas escribiendo siempre el estado de menor energía a la derecha y el de mayor energía a la izquierda de la flecha.

Tabla 19.1 Parámetros de desdoblamiento del campo de los ligantes, Δ_O, para algunos complejos*

	Ion	Ligantes				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13700	17400	21500	21900	26600
d^5	Mn^{2+}	7500	8500		10100	30000
	Fe^{3+}	11000	14300			(35000)
d^6	Fe^{2+}		10400			(32800)
	Co^{3+}		(20700)	(22900)	(23200)	(34800)
	Rh^{3+}	(20400)	(27000)	(34000)	(34600)	(45500)
d^8	Ni^{2+}	7500	8500	10800	11500	

* Los valores están en cm^{-1} y los valores entre paréntesis son para complejos de bajo espín.
Fuente: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

repulsión electrón-electrón. Este aspecto se trata con mayor detalle en la sección 19.4 y los resultados del análisis allí descrito se han utilizado para obtener los valores de Δ_O de la tabla 19.1.

El parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes varía de modo sistemático con la identidad del ligante. Por ejemplo, en la serie de complejos $[CoX(NH_3)_5]^{n+}$ con $X = I^-$, Br^-, Cl^-, H_2O y NH_3, los colores varían desde el púrpura (para $X = I^-$), pasando por el rosa (para Cl^-), siguiendo hasta el amarillo (con NH_3). Esta observación indica que el valor de energía de la transición electrónica de menor contenido energético (y, por lo tanto, de Δ_O) se incrementa conforme los ligantes varían a lo largo de la serie. De hecho, sin importar la identidad del ion metálico, siempre se observa este orden. Con base en estas observaciones, Ryutaro Tsuchida propuso que los ligantes se pueden ordenar en una **serie espectroquímica**, en la que los miembros se encuentran dispuestos en orden creciente de energía de las transiciones que se producen cuando están presentes en un complejo:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < \underline{S}CN^- < Cl^- < \underline{N}O_3^- < N^{3-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < \underline{N}CS^-$$
$$< CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < \underline{N}O_2^- < PPh_3 < \underline{C}N^- < CO$$

(En los ligantes ambidentados, se subraya el átomo donador). La serie indica que, por ejemplo, para el mismo metal, la absorción óptica del complejo con el ligante ciano se producirá a una energía mucho más alta que la del correspondiente complejo con cloro. Un ligante que da origen a una energía de transición alta (como el CO) se llama **ligante de campo alto** (o **fuerte**), mientras que uno que produce una energía de transición baja (como el Br^-) se denomina **ligante de campo bajo** (o **débil**). Por sí sola, la teoría de campo cristalino no puede explicar esta tendencia, pero la teoría del campo de los ligantes sí, como se verá en la sección 19.2.

La fortaleza del campo de los ligantes también depende de la identidad del ion metálico central, siendo el orden aproximado:

$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$$

El valor de Δ_O aumenta conforme aumenta el número de oxidación del ion metálico central (compárese los dos posiciones que ocupan el Fe y el Co en la serie anterior) y también al descender en un grupo (compárese, por ejemplo, las posiciones que ocupan el Ni, Pd y Pt en la serie anterior). La variación con el número de oxidación refleja el menor tamaño de los iones que tienen mayor carga, lo cual origina que las distancias metal-ligante sean más cortas y las energías de interacción resulten más altas. El aumento al bajar en un grupo refleja el mayor tamaño de los orbitales $4d$ y $5d$ comparados con los orbitales $3d$, que son más compactos, y las consecuentes interacciones más fuertes con los ligantes.

(b) Energías de estabilización del campo de los ligantes

Punto clave: La energía de estabilización del campo de los ligantes es una medida de la energía neta de ocupación de los orbitales *d* respecto a su energía promedio.

En un ion octaédrico la energía de un orbital t_{2g} es $-0.4\Delta_O$ relativa al baricentro, y la de un orbital e_g es $+0.6\Delta_O$. La energía neta de una configuración $t_{2g}^x e_g^y$, relativa al baricentro, la cual se

Tabla 19.2 Energías de estabilización del campo de los ligantes*

d^n	Ejemplo	Octaédrico				Tetraédrico	
				N	EECL	*N*	EECL
d^0				0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}			1	0.4	1	0.6
d^2	V^{3+}			2	0.8	2	1.2
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}			3	1.2	3	0.8
		Campo alto				Campo bajo	
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	2	1.6			4 0.6	4 0.4
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	1	2.0			5 0	5 0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	0	2.4			4 0.4	4 0.6
d^7	Co^{2+}	1	1.8			3 0.8	3 1.2
d^8	Ni^{2+}			2	1.2		2 0.8
d^9	Cu^{2+}			1	0.6		1 0.4
d^{10}	Cu^+, Zn^{2+}			0	0		0 0

* *N* es el número de electrones desapareados; la EECL está en unidades de Δ_O para los complejos octaédricos y en unidades de Δ_T para los tetraédricos; la relación calculada es $\Delta_T \approx 0.45\Delta_O$.

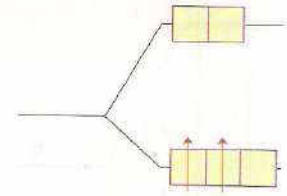
denomina **energía de estabilización del campo de los ligantes** (EECL),[3] es:

$$\text{EECL} = (0.4x - 0.6y)\,\Delta_O \qquad (19.1)$$

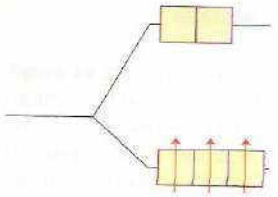
En la tabla 19.2 se listan los valores de EECL para diversas configuraciones. La EECL es, generalmente, una fracción pequeña de la interacción total entre el átomo metálico y los ligantes y aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo debido a la disminución del radio de los iones M^{2+} a lo largo de las series.

(c) Límites de campo bajo y campo alto

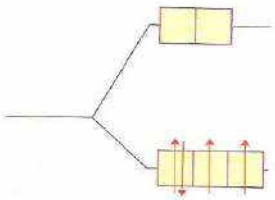
Puntos clave: La configuración de un complejo en su estado basal refleja los valores relativos del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes y de la energía de apareamiento; para las especies $3d^n$ con $n = 4$–7 se pueden formar complejos de alto espín y de bajo espín en el caso de campo bajo y campo alto, respectivamente. Los complejos de los metales de las series 4*d* y 5*d* son, típicamente, de bajo espín.



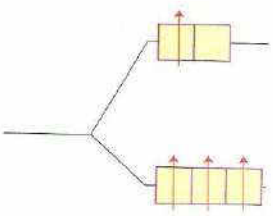
1



2



3



4

Para obtener las configuraciones de los complejos de los metales *d* en su estado basal, se utiliza el diagrama de niveles de energía de los orbitales *d* que se muestra en la figura 19.2 como una base para aplicar el principio de construcción progresiva. La configuración de menor energía no debe violar el principio de exclusión de Pauli (un máximo de dos electrones por cada orbital) y (si está disponible más de un orbital degenerado) debe cumplir también con el requerimiento de que los electrones ocupen primero orbitales separados y que lo hagan con espines paralelos. Se empezará por considerar los complejos que forman los elementos de la serie 3*d*.

En un complejo octaédrico, los primeros tres electrones *d* de un complejo $3d^n$ ocupan orbitales separados de no enlace t_{2g} y lo hacen con espines paralelos. Por ejemplo, los iones Ti^{2+} y V^{2+} tienen una configuración electrónica $3d^2$ y $3d^3$, respectivamente; los electrones *d* ocupan los orbitales t_{2g} de menor energía, como se muestra en (**1**) y (**2**), respectivamente. De esta manera, los complejos están estabilizados por $2 \times (0.4\Delta_O) = 0.8\Delta_O$ para Ti^{2+} y $3 \times (0.4\Delta_O) = 1.2\Delta_O$ para V^{3+}.

El siguiente electrón, necesario para iones $3d^4$ como el Cr^{2+}, puede ingresar en uno de los orbitales t_{2g} y aparearse con el electrón ya presente (**3**); sin embargo, si esto pasa, el electrón que ingresa experimentará una fuerte repulsión culómbica denominada **energía de apareamiento**, *P*. Como alternativa, el electrón que ingresa puede hacerlo en uno de los orbitales e_g (**4**). Aunque con ello se evita la energía de apareamiento, este orbital tiene mayor energía en Δ_O. En el primer caso, (t_{2g}^4), la EECL es de $1.6\Delta_O$, la energía de apareamiento es *P* y la estabilización total es $1.6\Delta_O - P$. En el segundo caso, $(t_{2g}^3 e_g^1)$, la EECL es $3 \times (0.4\Delta_O) - 0.6\Delta_O = 0.6\Delta_O$, y no hay que considerar

[3] A pesar de que el término *energía de estabilización de campo cristalino* (EECC) se suele utilizar en vez del EECL, estrictamente hablando, este término sólo es apropiado para designar a los iones en los cristales.

la energía de apareamiento. La configuración que se adopta depende de cuál de los dos valores, $1.60\Delta_O - P$ o $0.60\Delta_O$, sea mayor.

Si $\Delta_O < P$, que se denomina **caso del campo bajo**, se alcanzará una menor energía si se ocupa el orbital superior, con lo que se obtiene la configuración $t_{2g}^3 e_g^1$. Si $\Delta_O > P$, lo que se conoce como **caso del campo alto**, se establecerá una menor energía si se ocupan los orbitales de menor energía, a pesar del costo energético del apareamiento. La configuración resultante es ahora t_{2g}^4. Por ejemplo, la configuración del $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ en su estado basal es $t_{2g}^3 e_g^1$, mientras que la del $[Cr(CN)_6]^{4-}$, cuyos ligantes son relativamente de campo alto, es t_{2g}^4.

Las configuraciones electrónicas del estado basal de los complejos $3d^1$, $3d^2$ y $3d^3$ no presentan ambigüedad porque no hay competencia entre la EECL y la energía de apareamiento: las configuraciones son t_{2g}^1, t_{2g}^2 y t_{2g}^3, respectivamente. Hay dos configuraciones posibles para los complejos $3d^n$ para $n = 4$ o 5: en el caso del campo alto los orbitales más bajos se llenarán y darán origen a configuraciones t_{2g}^n, mientras que en el caso del campo bajo los electrones evitarán la energía de apareamiento, ocuparán los orbitales más altos y darán origen a configuraciones $t_{2g}^3 e_g^1$ y $t_{2g}^3 e_g^2$. Debido a que en el último caso los electrones ocupan diferentes orbitales, tendrán espines paralelos.

Cuando es posible establecer configuraciones alternativas, la especie que tenga el menor número de espines electrónicos paralelos recibe el nombre de **complejo de bajo espín**, mientras que la especie que tenga mayor número de electrones con espines paralelos se llama **complejo de alto espín**. Es más probable que un complejo octaédrico $3d^4$ sea de bajo espín si el campo de los ligantes es alto, pero será de bajo alto si el campo es bajo (figura 19.4). Esto mismo se aplica para los complejos $3d^5$ (véase la tabla 19.2). También se pueden encontrar configuraciones de alto y bajo espín para complejos $3d^6$ y $3d^7$. En estos casos, en un campo cristalino alto se generan las configuraciones de bajo espín t_{2g}^6 (sin electrones desapareados) y $t_{2g}^6 e_g^1$ (con un electrón desapareado), respectivamente, mientras que en un campo cristalino bajo se presentan las configuraciones de alto espín $t_{2g}^4 e_g^2$ (con cuatro electrones desapareados) y $t_{2g}^5 e_g^2$ (con tres electrones desapareados), respectivamente.

La intensidad del campo cristalino (como una medida del valor de Δ_O) y la energía de apareamiento de espines (medida por P) dependen de la identidad del metal y del ligante; así, no es posible especificar un punto en la serie espectroquímica en el que el complejo cambie de alto a bajo espín. Para los iones metálicos $3d$, los complejos de bajo espín se generan por lo general con ligantes que ocupan un lugar alto en la serie espectroquímica (como el CN^-), mientras que los complejos de alto espín son comunes para ligantes que ocupan un lugar bajo en la serie (como el F^-). Para los complejos octaédricos d^n con n = 1–3 y 8–10 no existe una ambigüedad en la configuración (véase la tabla 19.2), así que no se utilizan los términos alto espín y bajo espín.

Como se ha visto, los valores de Δ_O de los complejos de los metales $4d$ y $5d$ son típicamente más altos que los de los metales $3d$. En consecuencia, *los complejos de estos metales suelen tener* configuraciones electrónicas que son características de un campo cristalino fuerte, y típicamente son de bajo espín. Un ejemplo es el complejo $4d^4$ $[RuCl_6]^{2-}$, que posee una configuración t_{2g}^4, correspondiente con un campo cristalino fuerte, aun cuando el Cl^- ocupa un lugar bajo en la serie espectroquímica. De igual manera, $[Ru(ox)_3]^{3-}$ tiene una configuración de bajo espín t_{2g}^5, mientras que el $[Fe(ox)_3]^{3-}$ tiene una de alto espín $t_{2g}^3 e_g^2$.

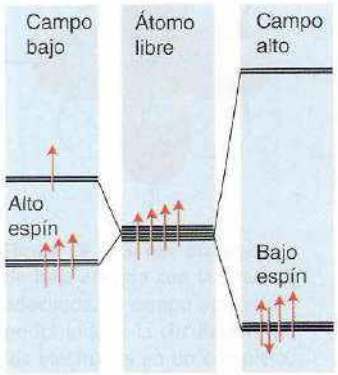


Figura 19.4 Efecto de ligantes de campo bajo y fuerte en la ocupación de los electrones de un complejo d^4. El primero da lugar a una configuración de alto espín y el segundo a una de bajo espín.

Ejemplo 19.1 Cálculo de una EECL

¿Cuál es el valor de la EECL de iones octaédricos que tienen las siguientes configuraciones: (a) d^3, (b) d^5 de alto espín y (c) d^9?

Respuesta Utilización de la notación $t_{2g}^x e_g^y$ y la ecuación 19.1, se pueden asignar los siguientes valores: (a) $x = 3$, $y = 0$, con lo que EECL = $1.2\Delta_O$, (b) $x = 3$, $y = 2$, con lo que EECL = 0, y (c) $x = 6$, $y = 3$, con lo que EECL = $0.6\Delta_O$.

Autoevaluación 19.1 ¿Cuál es la EECL para las configuraciones d^6 de alto y bajo espín?

(d) Mediciones magnéticas

Puntos clave: Se pueden realizar mediciones magnéticas para determinar el número de espines desapareados en un complejo y con ello identificar su configuración en el estado basal. Un cálculo que tome en cuenta exclusivamente el espín puede fallar para los complejos d^5 de bajo espín y para los $3d^6$ y $3d^7$ de alto espín.

La distinción experimental entre complejos de alto y bajo espín se basa en la determinación de sus propiedades magnéticas. Los compuestos se clasificarán como **diamagnéticos** si son repelidos por un campo magnético y **paramagnéticos** si son atraídos por un campo magnético. Estos dos tipos de compuestos se pueden distinguir experimentalmente por magnetometría, como se describió en el capítulo 6. La magnitud del paramagnetismo de un complejo se expresa comúnmente en términos del momento dipolar magnético que posee: cuanto mayor sea el momento dipolar magnético del complejo, mayor será el paramagnetismo de la muestra.

En un átomo o ion libre, tanto el momento orbital como el angular del espín dan lugar a un momento magnético que contribuye al paramagnetismo. Cuando el átomo o el ion es parte de un complejo, cualquier momento angular orbital normalmente se suprime —o **se extingue**, según el término técnico— como resultado de las interacciones entre los electrones con su entorno no esférico. Sin embargo, el momento angular del espín se mantiene y da lugar al **paramagnetismo exclusivo del espín**, que es característico de muchos complejos de los metales *d*. El momento magnético exclusivo del espín, μ, de un complejo con número cuántico de espín total S es

$$\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2}\,\mu_B \qquad (19.2)$$

donde μ_B es un conjunto de constantes fundamentales conocidas con el nombre de **magnetón de Bohr**,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2\,m_e}$$

con el valor de $9.274 \times 10^{-24}\,\mathrm{J\,T^{-1}}$

Una medida del momento magnético de un complejo del bloque *d* se puede interpretar generalmente en términos del número de electrones desapareados que contiene, así que la medición se puede utilizar para distinguir entre un complejo de alto y de bajo espín. Como se verá posteriormente, también se pueden usar los datos magnéticos para determinar la geometría de coordinación; por ejemplo, las mediciones magnéticas de un complejo d^6 permiten distinguir entre una configuración $t_{2g}^4\,e_g^2$ de alto espín ($S = 2$, $\mu = 4.90\ \mu_B$) y una t_{2g}^6 de bajo espín ($S = 0$, $\mu = 0$).

En la tabla 19.3 se muestran los valores calculados del momento magnético de espín para las configuraciones $t_{2g}^x\,e_g^y$ y se comparan con valores experimentales de varios complejos $3d$. Para la mayoría de los complejos $3d$ (y para algunos complejos $4d$), los valores experimentales concuerdan bastante bien con las predicciones basadas en el espín solamente, por lo que es posible identificar correctamente el número de electrones desapareados y, por lo tanto, asignar la configuración de estado basal. Por ejemplo, el $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ es paramagnético, con un momento magnético de $5.9\mu_B$. Como se muestra en la tabla 19.3, este valor es consistente con el valor que se esperaría para el caso de que existan cinco electrones desapareados (y $S = \frac{5}{2}$), lo que implica una configuración de alto espín $t_{2g}^3\,e_g^2$.

La interpretación de las medidas de la susceptibilidad magnética es generalmente menos sencilla de lo que este ejemplo puede sugerir; por ejemplo, la sal de potasio del $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tiene $\mu = 2.3\mu_B$, valor que se encuentra entre los correspondientes valores de espín de los casos en que hay uno y dos electrones desapareados ($1.7\mu_B$ y $2.8\mu_B$, respectivamente). En este caso, la suposición de que la única contribución es la exclusiva del espín falla porque la contribución magnética orbital es sustancial.

Para que el momento angular orbital contribuya y, por tanto, para que el paramagnetismo difiera significantemente del valor basado en la contribución exclusiva del espín, debe haber un orbital vacío o semilleno que tenga una energía similar que aquella de los orbitales ocupados por los espines desapareados y que tenga la simetría apropiada (una que se relacione con el orbital ocupado

Tabla 19.3 Momentos magnéticos de espín calculados

Ion	*N*	*S*	μ/μ_B	
			Calculado	Experimental
Ti^{3+}	1	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7–1.8
V^{3+}	2	1	2.83	2.7–2.9
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3.87	3.8
Mn^{3+}	4	2	4.90	4.8–4.9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	5.92	5.9

por medio de una rotación en la dirección del campo aplicado). Si esto pasa, los electrones pueden utilizar el orbital disponible para circular alrededor del ion metálico y, con ello, generar un momento angular orbital y una contribución orbital al momento magnético total (figura 19.5). La desviación de los valores calculados con la contribución exclusiva de espín es generalmente más grande para los complejos d^5 de bajo espín y para los complejos $3d^6$ y $3d^7$ de alto espín.

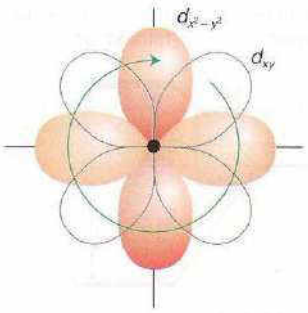


Figura 19.5 Si hay un orbital de baja energía con la simetría adecuada, el campo aplicado podrá inducir la circulación de los electrones en un complejo, generando así un momento angular orbital. Este diagrama muestra la manera como puede surgir la circulación al aplicar un campo en una dirección perpendicular al plano *xy* (perpendicular a esta página).

Ejemplo 19.2 Deducción de la configuración electrónica a partir del momento magnético

El momento magnético de cierto complejo octaédrico de Co(II) es $4.0\mu_B$. ¿Cuál es su configuración electrónica *d*?

Respuesta Un complejo Co(II) es d^7. Las dos configuraciones posibles son $t_{2g}^5\, e_g^2$ (alto espín, $S = \frac{3}{2}$) con tres electrones desapareados o $t_{2g}^6\, e_g^1$ (bajo espín, $S = \frac{1}{2}$) con un electrón desapareado. Los momentos magnéticos de espín son $3.87\mu_B$ y $1.73\mu_B$, respectivamente (véase tabla 19.3). Por lo tanto, la única asignación consistente es la de alto espín, $t_{2g}^5\, e_g^2$.

Autoevaluación 19.2 El momento magnético del complejo $[Mn(NCS)_6]^{4-}$ es $6.06\mu_B$. ¿Cuál es su configuración electrónica?

(e) Correlaciones termoquímicas

Punto clave: La variación experimental de las entalpías de hidratación refleja una combinación de la variación del radio de los iones (con tendencia lineal) y la variación en EECL (la variación escalonada).

El concepto de la energía de estabilización del campo de los ligantes ayuda a explicar la variación en las entalpías de hidratación de los iones octaédricos M^{2+} de los metales 3*d*, que presentan dos máximos (figura 19.6). Los círculos rellenos representan la variación casi lineal, a lo largo de un periodo, de la fuerza del enlace entre los ligantes H_2O y el ion metálico central conforme decrece el radio iónico de izquierda a derecha en un periodo. La desviación de los valores de las entalpías de hidratación de una línea recta refleja la variación de las energías de estabilización del campo de los ligantes. Como se muestra en la tabla 19.2, la EECL aumenta de d^1 a d^3, disminuye nuevamente al llegar a d^5 y después aumenta al llegar a d^8. Los círculos rellenos de la figura 19.6 fueron calculados restando el valor de EECL de alto espín del valor de $\Delta_{hidr}H$ usando los valores espectroscópicos de Δ_O que se muestran en la tabla 19.1. Se puede ver que la EECL calculada a partir de los datos espectroscópicos es consistente con la energía adicional de enlace de los ligantes para los complejos que se muestran en la ilustración.

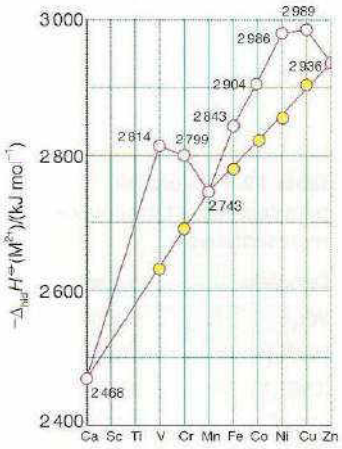


Figura 19.6 Entalpía de hidratación de los iones M^{2+} de la primera serie del bloque *d*. La línea recta muestra la tendencia que hay cuando la energía de estabilización del campo de los ligantes se resta de los valores observados. Obsérvese que la tendencia general es a una entalpía de hidratación mayor (hidratación más exotérmica) de izquierda a derecha en un periodo.

Ejemplo 19.3 Uso de la EECL para explicar las propiedades termoquímicas

Los óxidos de fórmula MO, todos ellos con una coordinación octaédrica para los iones metálicos con una estructura de sal gema, tienen las siguientes entalpías de red:

CaO	TiO	VO	MnO
3460	3878	3913	3810 kJ mol^{-1}

Explique esta tendencia en términos de la EECL.

Respuesta La tendencia general de la entalpía de red a lo largo del bloque *d* es a incrementarse del CaO (d^0) al MnO (d^5) conforme el radio iónico del metal disminuye (recuerde que la entalpía reticular es proporcional a $1 / (r_+ + r_-)$, sección 3.12). Tanto el Ca^{2+} como el Mn^{2+} tienen una EECL igual a cero; a su vez, el TiO (d^2) tiene una EECL de $0.8\Delta_O$ y el VO (d^3) una EECL de $1.2\Delta_O$. Las altas entalpías reticulares del TiO y del VO provienen de la energía de estabilización del campo de los ligantes.

Autoevaluación 19.3 Explique la variación en los valores de la entalpía de red de los fluoruros sólidos, en los que cada ion metálico está inmerso en un arreglo octaédrico de iones F^-: MnF_2 (2780 kJ mol^{-1}), FeF_2 (2926 kJ mol^{-1}), CoF_2 (2976 kJ mol^{-1}), NiF_2 (3060 kJ mol^{-1}) y ZnF_2 (2985 kJ mol^{-1}).

(f) Complejos tetraédricos

Puntos clave: En un complejo tetraédrico, los orbitales *e* se encuentran debajo que los orbitales t_2; sólo se necesita considerar el caso de alto espín.

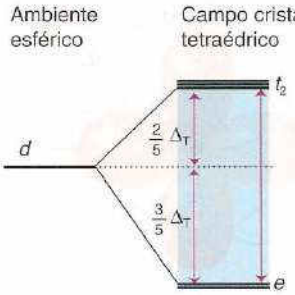


Figura 19.7 Diagrama energético de los orbitales que se utiliza para el principio de construcción progresiva en un análisis de campo cristalino de un complejo tetraédrico.

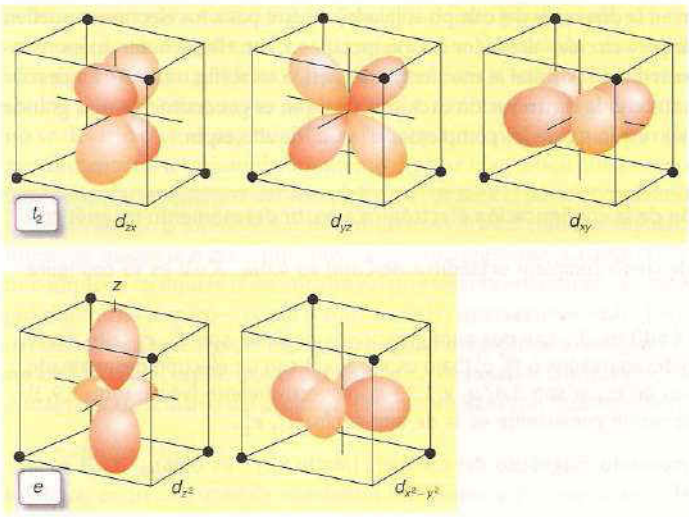


Figura 19.8 El efecto del campo cristalino tetraédrico sobre el conjunto de orbitales *d* consiste en desdoblarlos en dos conjuntos: el par *e* (cuyos orbitales apuntan de modo menos directo hacia los ligantes), que queda con menor energía, y el de los orbitales triplemente degenerados t_2.

Después de los complejos octaédricos, los complejos tetraédricos tetracoordinados son los más abundantes. Los mismos argumentos basados en la teoría de campo cristalino que se utilizaron para el caso de los complejos octaédricos pueden ser manejados para estas especies.

Un campo cristalino tetraédrico desdobla también a los orbitales *d* en dos conjuntos, pero los orbitales *e* quedan con menor energía que los tres orbitales t_2. (figura 19.7).[4] El hecho de que los orbitales *e* queden debajo de los orbitales t_2 se puede entender con un análisis detallado de la disposición espacial de los orbitales: los orbitales *e* están orientados en direcciones que quedan entre los ligantes y sus cargas parciales negativas, mientras que los orbitales t_2 apuntan más directamente hacia los ligantes (figura 19.8). Una segunda diferencia consiste en que el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes, Δ_T, en un complejo tetraédrico es menor que Δ_O, como cabría esperar para complejos que tienen menos ligantes, ninguno de los cuales está orientado directamente hacia los orbitales *d* (de hecho, $\Delta_T \approx \frac{4}{9}\Delta_O$). La energía de apareamiento es invariablemente más favorable que Δ_T, por lo que sólo se encuentran complejos tetraédricos con alto espín.

Las energías de estabilización del campo de los ligantes se pueden calcular en la misma forma que se calculan para los complejos octaédricos. Las únicas diferencias son el orden de ocupación de los orbitales (*e* antes que t_2) y la contribución de cada orbital a la energía total ($\frac{2}{5}\Delta_T$ para un orbital *e* y $-\frac{2}{5}\Delta_T$ para un orbital t_2). En la tabla 19.2 se muestran los valores calculados para la EECL y en la 19.4 algunos valores experimentales de Δ_T para algunos complejos. Como se puede inferir de la tabla 19.2, las configuraciones de los complejos d^n son

$$e^1 \quad e^2 \quad e^2t_2^1 \quad e^2t_2^2 \quad e^2t_2^3 \quad e^3t_2^3 \quad e^4t_2^3 \quad e^4t_2^4 \quad e^4t_2^5 \quad e^4t_2^6$$

conforme *n* aumenta de 1 a 10.

Tabla 19.4 Valores de Δ_T para complejos tetraédricos representativos

Complejo	Δ_T/cm^{-1}
VCl_4	9010
$[CoCl_4]^{2-}$	3300
$[CoBr_4]^{2-}$	2900
$[CoI_4]^{2-}$	2700
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	4700

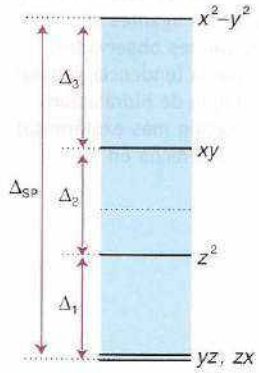


Figura 19.9 Parámetros de desdoblamiento de los orbitales para un complejo plano cuadrado.

(g) Complejos planos cuadrados

Punto clave: Una configuración d^8, junto con un campo de los ligantes alto, favorece la formación de complejos cuadrados planos.

Los cuatro ligantes, en un arreglo plano cuadrado, conllevan al desdoblamiento de los orbitales *d* que se muestra en la figura 19.9, con el orbital $d_{x^2-y^2}$ en la posición más alta de todos. Este arreglo es energéticamente favorable cuando hay ocho electrones *d* y el campo cristalino es lo suficientemente fuerte para favorecer un arreglo de bajo espín $d_{yz}^2\, d_{zx}^2\, d_{z^2}^2\, d_{xy}^2$. Es po ello que se encuentran muchos complejos cuadrados planos para los complejos $4d^8$ y $5d^8$ de Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) y Au(III), en los que existe un fuerte desdoblamiento del campo de los ligantes

[4] Debido a que en los complejos tetraédricos no hay centro de inversión, la designación de los orbitales no incluye el descriptor de paridad *g* o *u*.

asociado con los metales de las series 4*d* y 5*d*. En contraste, los complejos de los metales de la serie 3*d*, como el $[NiX_4]^{2-}$, con X como un halógeno, suelen ser tetraédricos debido a que el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes es por lo general muy pequeño. Sólo cuando el ligante ocupa un nivel alto en la serie espectroquímica, la EECL es lo suficientemente grande como para formar de un complejo plano cuadrado, como acontece con el $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

La suma de los tres distintos desdoblamientos orbitales que se muestra en la figura 19.9 se denota con Δ_{PC}. La teoría simple predice que $\Delta_{PC} = 1.3\Delta_O$ para los complejos que tienen el mismo metal y ligantes con la misma distancia de enlace M—L.

(h) Complejos con distorsión tetragonal: el efecto Jahn-Teller

Puntos clave: Se puede esperar una distorsión tetragonal cuando la configuración electrónica basal de un complejo sea orbitalmente degenerada; el complejo se distorsionará de tal manera que romperá la degeneración alcanzando una menor energía.

Los complejos hexacoordinados d^9 de cobre(II) suelen desviarse considerablemente de la geometría octaédrica y exhiben pronunciadas distorsiones tetragonales, en tanto que los complejos hexacoordinados d^4 de alto espín (como Mn^{3+}) y d^7 de bajo espín (como Ni^{3+}) también pueden mostrar distorsiones similares, si bien menos comúnmente. Estas distorsiones son una manifestación del **efecto Jahn-Teller**: si la configuración electrónica basal de un complejo no lineal se halla orbitalmente degenerada y asimétricamente llena, el complejo se distorsionará para romper la degeneración y alcanzar una menor energía.

El origen físico de este efecto es muy fácil de identificar. Así, una distorsión tetragonal de un octaedro regular, que corresponde a un alargamiento a lo largo del eje *z* y un acortamiento en los ejes *x* y *y*, disminuye la energía del orbital e_g (d_{z^2}) y aumenta la energía del orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$) (figura 19.10). Por lo tanto, si uno o tres electrones ocupan los orbitales e_g (como sucede en los complejos d^4 de alto espín, d^7 de bajo espín y d^9), una distorsión tetragonal podría resultar energéticamente ventajosa. Por ejemplo, en un complejo d^9 (con una configuración que sería de $t_{2g}^6 e_g^3$ en O_h), una distorsión de este tipo dejaría dos electrones en el orbital d_{z^2}, con una menor energía y un electrón en el $d_{x^2-y^2}$, que tiene mayor energía.

El efecto Jahn-Teller identifica una geometría inestable (un complejo no lineal con un estado basal orbitalmente degenerado) pero no predice la distorsión preferida. Por ejemplo, en lugar del alargamiento de dos enlaces axiales y el acortamiento de los cuatro enlaces ecuatoriales, el acortamiento axial y el alargamiento en un plano también elimina la degeneración. En la práctica, el tipo de distorsión que ocurre depende de factores energéticos y no de simetría; sin embargo, debido a que el alargamiento axial debilita dos enlaces y el ecuatorial debilita cuatro, el alargamiento axial es más común que la compresión axial.

Una distorsión de Jahn-Teller puede ocasionar el paso de una orientación a otra y dar origen al **efecto Jahn-Teller dinámico**. Por ejemplo, debajo de los 20 K, el espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR) del $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ muestra una distorsión estática (más precisamente, una distorsión que es estacionaria durante la escala de tiempo del experimento de resonancia). Sin embargo, por arriba de los 20 K, la distorsión desaparece porque cambia más rápidamente que la escala de tiempo de la observación EPR.

También es posible observar el efecto Jahn-Teller para otras configuraciones electrónicas (para un complejo octaédrico con configuraciones d^1, d^2, d^4 y d^5 de bajo espín, d^6 y d^7 de alto espín, y para un complejo tetraédrico con configuraciones d^1, d^3, d^4, d^6, d^8 y d^9). Empero, ni los orbitales e_g en un complejo octaédrico, ni ninguno de los orbitales *d* en un complejo tetraédrico apuntan directamente hacia los ligantes, así que el efecto es muy pequeño para inducir en la estructura una distorsión que se pueda medir.

(i) Preferencia por la coordinación octaédrica y la tetraédrica

Puntos clave: Al considerar la EECL es posible predecir que los iones d^3 y d^8 tendrán una marcada preferencia por una geometría octaédrica sobre una tetraédrica; para otras configuraciones, esta preferencia es menos pronunciada, y la EECL no tiene efecto sobre la geometría de los iones d^0, d^5 y d^{10}.

Un complejo octaédrico tiene seis interacciones de enlace M—L y, en ausencia de efectos estéricos y electrónicos, este arreglo tiene menor energía que un complejo tetraédrico, que sólo tiene cuatro interacciones de enlace M—L. Ya se han visto los efectos estéricos del volumen en un complejo (sección 8.1) y se acaban de revisar las razones electrónicas que favorecen la

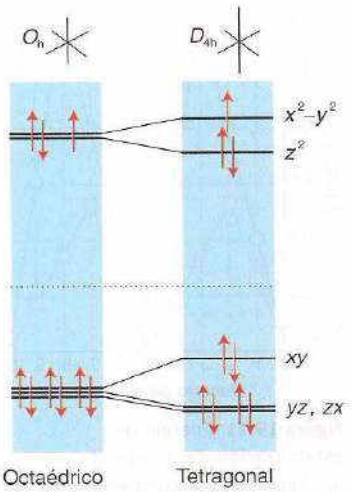


Figura 19.10 Efecto de las distorsiones tetragonales (compresión a lo largo de *x* y *y*, y extensión a lo largo de *z*) en las energías de los orbitales *d*. La ocupación de los electrones es para un complejo d^9.

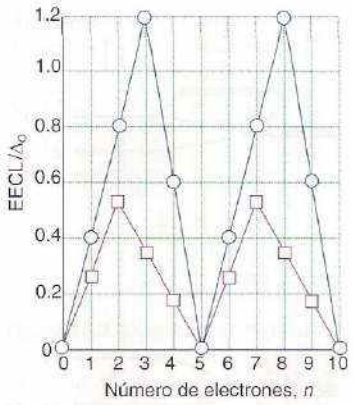


Figura 19.11 Energía de estabilización del campo de los ligantes para complejos octaédricos d^n (alto espín, círculos) y tetraédricos (cuadros). La EECL se muestra en términos de Δ_O, al hacer uso de la relación $\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_O$.

formación de un complejo plano cuadrado. Ahora se verán los efectos electrónicos que favorecen la formación de un complejo octaédrico sobre uno tetraédrico.

En la figura 19.11 se ilustra la variación de la EECL para complejos octaédricos de alto espín y tetraédricos para todas las configuraciones electrónicas. Es evidente que para los complejos d^3 y d^8 las geometrías octaédricas son marcadamente las preferidas ante las geometrías tetraédricas en términos de la EECL: el cromo(III) (d^3) y el níquel(II) (d^8) tienen una preferencia excepcional por las geometrías octaédricas. De manera similar, las configuraciones d^4 y d^9 tienen una preferencia por la formación de complejos octaédricos (como sucede para el Mn(III) y el Cu(II); nótese que el efecto de Jahn-Teller promueve esta preferencia), mientras que la formación de complejos tetraédricos de los iones d^1, d^2, d^6 y d^7 no está tan desfavorecida; por ello, el V(II) (d^2) forma complejos tetraédricos VX_4 con halogenuros y el Co(II) (d^7) forma a menudo complejos tetraédricos. La geometría de los complejos de iones con configuraciones d^0, d^5 y d^{10} no es afectada por el número de electrones d, no habiendo EECL para estas especies.

Debido a que el tamaño del desdoblamiento de los orbitales d y —como consecuencia— el valor de la EECL dependen del ligante, la preferencia por una coordinación octaédrica será menos pronunciada para los ligantes de campo bajo. Para los complejos de bajo espín, la situación se complica debido a la energía de apareamiento; no obstante, la EECL será más grande, con una correspondiente mayor preferencia por adoptar una coordinación octaédrica más que una tetraédrica.

La EECL desempeña un papel importante en el estado sólido, ya que influye en las estructuras que son adoptadas por los compuestos de los metales d. Esta influencia queda de manifiesto por la manera en la que los diferentes iones metálicos A y B ocupan los sitios octaédricos y tetraédricos en estructuras de espinela (de fórmula AB_2O_4, sección 3.9b). Así por ejemplo, el Co_3O_4 posee una estructura de espinela normal: los iones d^6 Co(III) favorecen fuertemente una coordinación octaédrica, dando como resultado $(Co^{2+})_t(2Co^{3+})_OO_4$; la magnetita ($Fe_3O_4$) por su parte tiene una estructura de espinela invertida debido a que el Fe(II), pero no el Fe(III), puede adquirir una gran EECL al ocupar un sitio octaédrico. En consecuencia, la fórmula de la magnetita se puede escribir como $(Fe^{3+})_t(Fe^{2+}\,Fe^{3+})_OO_4$.

Finalmente, la EECL ejerce una influencia importante en la velocidad de sustitución de los ligantes en los complejos de los metales d. Este papel se describe en la sección 20.2.

19.2 Teoría del campo de los ligantes

La teoría de campo cristalino provee un modelo simple y conceptual que puede utilizarse para interpretar los datos magnéticos, espectroscópicos y termoquímicos, al usar valores empíricos de Δ_O; sin embargo, esta teoría es deficiente debido a que trata a los ligantes como cargas puntuales o dipolos y no toma en cuenta el traslapo entre los orbitales del ligante y del átomo metálico. Una consecuencia de esta sobresimplificación es que la teoría de campo cristalino no puede explicar la serie espectroquímica de los ligantes. La **teoría del campo de los ligantes** es una aplicación de la teoría de los orbitales moleculares que se concentra en los orbitales d del átomo metálico central y provee un mejor marco de estudio para entender el origen del valor de Δ_O.

La estrategia para describir los orbitales moleculares de un complejo metálico d se basa en un procedimiento similar al de aquellos descritos en el capítulo 2 para el enlace en moléculas poliatómicas: los orbitales de valencia en el metal y en el ligante se utilizan para formar combinaciones lineales adaptadas por simetría (CLAS, sección 7.6) y luego estimar las energías relativas de los orbitales moleculares resultantes mediante el uso de consideraciones empíricas de energía y traslapo. Estas energías relativas se pueden verificar y posicionar más precisamente al comparar con datos experimentales (particularmente por medio de espectroscopia de absorción óptica y fotoelectrónica).[5]

Esta sección se halla estructurada de la siguiente manera: se empezará el estudio con complejos octaédricos, considerando inicialmente sólo los enlaces σ entre el átomo metálico y los ligantes. Luego se tomará en cuenta el efecto del enlace π y se verá que éste es esencial para el entendimiento de Δ_O (por esta razón de hecho la teoría de campo cristalino no puede explicar la serie espectroquímica). Finalmente, se considerarán complejos con distintas simetrías y se verá que pueden utilizarse argumentos similares para ellos. En la siguiente parte del capítulo se verá cómo la información de la espectroscopia óptica permite refinar la discusión y proporciona

[5] Los datos de espectroscopía fotoelectrónica de alta resolución (PES, por sus siglas en inglés) sólo se pueden adquirir para complejos en fase gaseosa, por lo que esta técnica se halla restringida a complejos sin carga.

información cuantitativa acerca del valor del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes y de las energías de repulsión electrón-electrón.

(a) Enlace σ

Punto clave: En la teoría del campo de los ligantes se hace uso del principio de construcción progresiva en conjunto con un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares, el cual se construye a partir de los orbitales del metal y de combinaciones lineales de los orbitales del ligante.

Se empezará por considerar un complejo octaédrico en el que cada ligante (L) tenga un solo orbital de valencia dirigido hacia el átomo metálico central (M); cada uno de estos orbitales tiene una simetría local σ respecto al eje M—L. Algunos ejemplos de este tipo de ligantes incluyen la molécula de NH_3 y el ion F^-.

En un ambiente octaédrico (O_h), los orbitales del átomo metálico central se dividen por simetría en cuatro conjuntos (figura 19.12 y *Apéndice* 4):

Orbital del metal	Descriptor de simetría	Degeneración
s	a_{1g}	1
p_x, p_y, p_z	t_{1u}	3
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g	2
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	t_{2g}	3

Así, es posible formar seis combinaciones lineales adaptadas por simetría de los seis orbitales σ de los ligantes. Estas combinaciones se pueden tomar del *Apéndice* 5 y se muestran en la figura 19.12. Una CLAS (sin normalizar) tiene simetría a_{1g}:

a_{1g}: $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$

donde σ_i denota al orbital σ del ligante i; además, hay tres CLAS de simetría t_{1u}:

t_{1u}: $\sigma_1 - \sigma_3$, $\sigma_2 - \sigma_4$, $\sigma_5 - \sigma_6$

y dos CLAS de simetría e_g:

e_g: $\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$, $2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$

Estas seis CLAS son las que se forman para todos los σ orbitales de los ligantes que tienen simetría σ y no hay combinaciones de ligantes que tengan la simetría de los orbitales t_{2g} del metal, por lo que estos últimos no participan en el enlace σ.[6]

Los orbitales moleculares se forman al combinar las CLAS con los orbitales atómicos del metal que posean la misma simetría. Así, la forma (sin normalizar) de un orbital molecular a_{1g} es $c_M\psi_{Ms} + c_L\psi_{La_{1g}}$, donde ψ_{Ms} es el orbital s en el átomo metálico M y $\psi_{La_{1g}}$ es la CLAS de los ligantes que tiene una simetría a_{1g}. El orbital s del metal y la CLAS a_{1g} del ligante se traslapan para dar dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace. De manera similar, los orbitales doblemente degenerados e_g del metal, se traslapan con las CLAS e_g de los ligantes para formar cuatro orbitales moleculares (dos de enlace degenerados y dos de antienlace degenerados), mientras que los orbitales triplemente degenerados t_{1u} del metal se traslapan con las tres CLAS t_{1u} de los ligantes para dar seis orbitales moleculares (tres de enlace degenerados y tres de antienlace degenerados). Por lo tanto, hay seis combinaciones de enlace y seis de antienlace. Los tres orbitales t_{2g} triplemente degenerados del metal permanecen como de no enlace y quedan totalmente localizados en el átomo metálico. Los cálculos de las energías resultantes (ajustadas para concordar con una gran cantidad de datos espectroscópicos del tipo que se verá en la sección 19.4) dan origen al diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares que se muestra en la figura 19.13.

La mayor contribución al orbital molecular de menor energía proviene de los orbitales atómicos de menor energía (sección 2.9). Para el NH_3, el F^- y muchos otros ligantes, los orbitales σ del ligante se derivan de orbitales atómicos que tienen energías que quedan apreciablemente por debajo de aquellas de los orbitales del metal d. Como resultado, los seis orbitales moleculares de enlace del complejo tienen, fundamentalmente, un carácter de orbitales de los ligantes (eso implica que $c_L^2 > c_M^2$). En estos seis orbitales de enlace se puede dar cabida a los 12 electrones que provienen de los pares de electrones sin compartir de los ligantes. Los electrones que se puede considerar provienen de los ligantes quedarán principalmente confinados a éstos, como lo prevé

[6] Las constantes de normalización (despreciando el traslapo) son $N(a_{1g}) = (\frac{1}{6})^{1/2}$, $N(t_{1u}) = (\frac{1}{2})^{1/2}$, para los tres orbitales y $N(e_g) = \frac{1}{2}$ y $(\frac{1}{2})^{1/2}$, respectivamente.

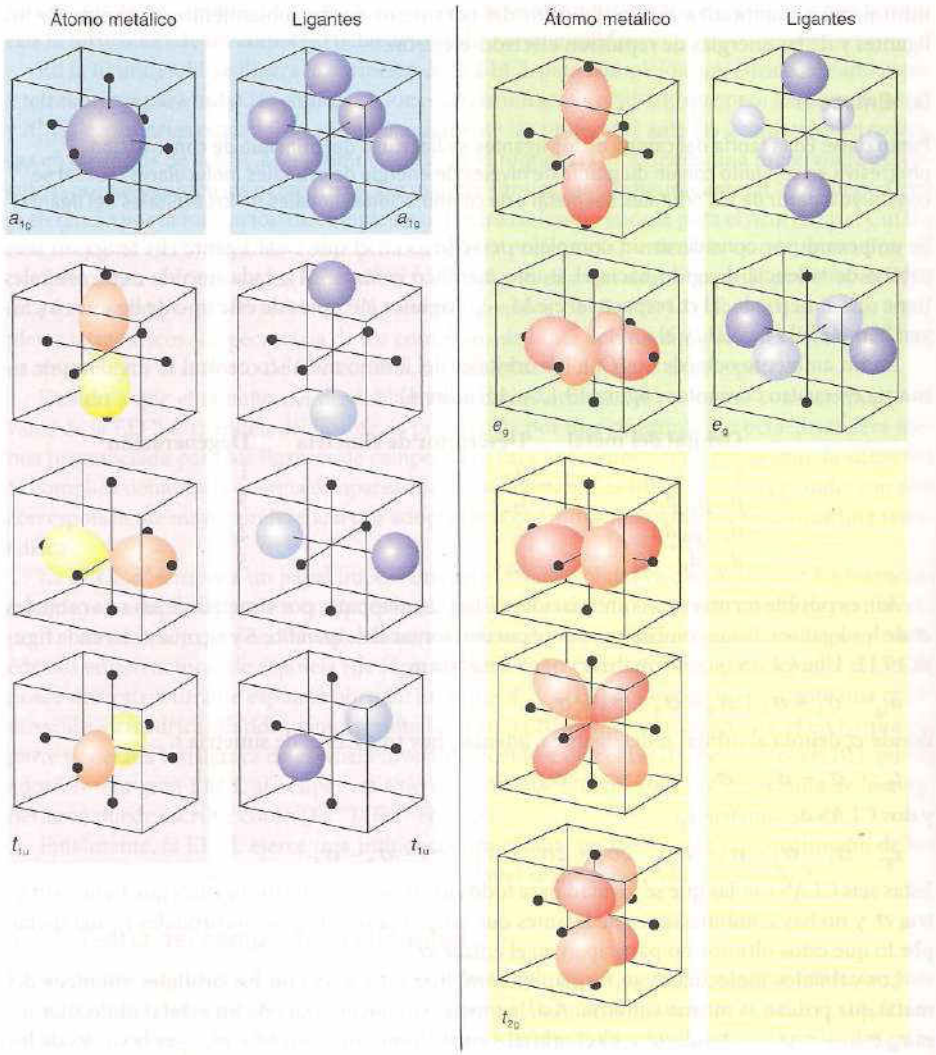


Figura 19.12 Combinaciones adaptadas por simetría de los orbitales σ de los ligantes (representados como esferas) en un complejo octaédrico. Consulte el *Apéndice* 4 para ver los orbitales adaptados por simetría de otros grupos puntuales.

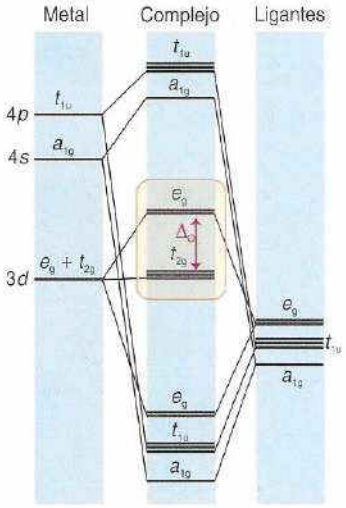


Figura 19.13 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares de un complejo octaédrico típico. Los orbitales frontera están dentro del recuadro coloreado.

la teoría de campo cristalino; sin embargo, debido a que los coeficientes c_M no son cero, los orbitales moleculares de enlace tienen un poco de carácter de orbital *d* y los *electrones de los ligantes* están parcialmente deslocalizados sobre el átomo metálico central.

El número total de electrones que se deben acomodar, además de aquellos adicionales que son proporcionados por los ligantes, depende de la cantidad de electrones *d*, correpondientes al superínidice *n* de la configuración d^n, que son proporcionados por el metal. Estos electrones adicionales ocupan los orbitales *d* de no enlace (los orbitales t_{2g}) y la combinación antienlazante (los orbitales e_g superiores) que se forma entre los orbitales *d* y los de los ligantes. Los orbitales t_{2g} están totalmente confinados (en esta aproximación) en el átomo metálico; como los orbitales de antienlace e_g también tienen un alto carácter de átomo metálico, los electrones *n* proporcionados por el átomo central permanecen prácticamente sobre ese átomo. Por lo tanto, los orbitales frontera del complejo son los de no enlace t_{2g}, de carácter puramente metálico, y los orbitales de antienlace e_g, de carácter esencialmente metálico. En consecuencia, se ha llegado a un arreglo que es cualitativamente el mismo que al que se llega con la teoría de campo cristalino. En la aproximación del campo de los ligantes, el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes en un caso octaédrico, Δ_O, es la separación que existe entre los orbitales moleculares que están principalmente —aunque no por completo— localizados en el átomo metálico.

Una vez que se ha establecido el diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares, se puede aplicar el principio de construcción progresiva para construir la configuración electrónica del complejo en el estado basal. Para un complejo d^n, hay $12 + n$ electrones por acomodar. En los seis orbitales moleculares de enlace se pueden acomodar los 12 electrones que son proporcionados por los ligantes; a su vez, los otros *n* electrones se pueden acomodar en los orbitales t_{2g}

de no enlace y en los orbitales e_g de antienlace. Al igual que sucede con la teoría de campo cristalino, los tipos de complejos que se obtienen (de alto espín y bajo espín) dependen de los valores relativos de Δ_O y de la energía de apareamiento P. La diferencia principal con la teoría de campo cristalino es que la teoría del campo de los ligantes permite comprender mejor el origen del desdoblamiento del campo de los ligantes, con lo cual se puede empezar a comprender por qué algunos ligantes son fuertes y otros débiles. Por ejemplo, un ligante que sea un buen donador σ debe dar lugar a un fuerte traslapo metal-ligante, con lo que se obtendrá un conjunto de orbitales e_g con mayor carácter de antienlace y, consecuentemente, un mayor valor de Δ_O; sin embargo, antes de llegar a más conclusiones, se necesita considerar aquello que la teoría de campo cristalino ignora por completo: el papel que desempeña el enlace π.

Ejemplo 19.4 Uso de un espectro fotoelectrónico para obtener información acerca de un complejo

En la figura 19.14 se muestra el espectro fotoelectrónico del $[Mo(CO)_6]$ en estado gaseoso. Utilice este espectro para inferir las energías de los orbitales moleculares del complejo.

Respuesta Los seis ligantes CO (tratados como :CO) proporcionan 12 electrones que se acomodan en los orbitales de enlace y generan la configuración $a_{1g}^2\, t_{1u}^6\, e_g^4$. El número de oxidación del molibdeno, que está en el grupo 6, es 0, así que el Mo proporciona seis electrones de valencia adicionales. Los electrones de valencia de los ligantes y del metal se distribuyen sobre los orbitales como se muestra en el recuadro de la figura 19.13 y, debido a que el CO es un ligante de campo alto, se puede esperar que la configuración electrónica del complejo en estado basal sea de bajo espín: $a_{1g}^2\, t_{1u}^6\, e_g^4\, t_{2g}^6$. El HOMO está constituido por los tres orbitales t_{2g} confinados esencialmente sobre el átomo de Mo y cuya energía puede ser identificada al atribuírseles el máximo de menor energía de ionización (cerca de 8 eV). El grupo de energías de ionización cercanas a 14 eV son probablemente debidas a los orbitales σ de enlace Mo-CO. El valor de 14 eV es cercano a la energía de ionización del CO, por lo que los máximos que se ven a este valor de energía también pueden provenir de los orbitales de enlace del CO.

Autoevaluación 19.4 Sugiera una interpretación para el espectro fotoelectrónico del $[Fe(C_5H_5)_2]$ y del $[Mg(C_5H_5)_2]$ que se muestran en la figura 19.15.

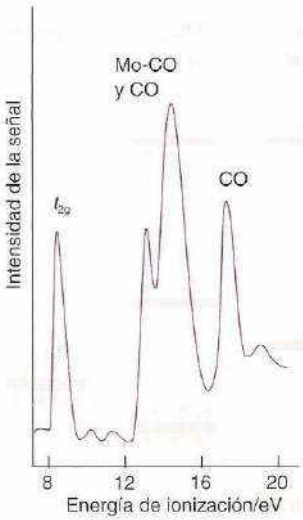


Figura 19.14 Espectro fotoelectrónico (He(II), 30.4 nm) del $Mo(CO)_6$. Con los seis electrones del Mo y los 12 de los :CO, la configuración electrónica del complejo en estado basal es $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$. (Tomado de B.R. Higginson, D.R. Lloyd, P. Burroughs, D.M. Gibson y A.F. Orchard, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 1973, **69**, 1659.)

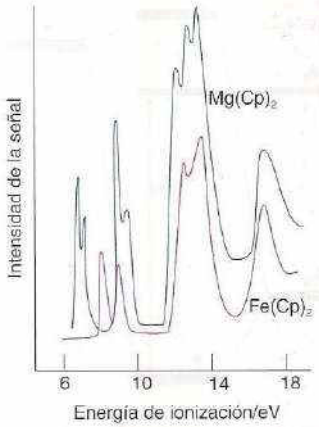


Figura 19.15 Espectro fotoelectrónico del ferroceno y del magnesoceno.

(b) Enlace π

Puntos clave: Los ligantes donadores π causan una disminución en el valor de Δ_O, mientras que los aceptores π lo aumentan; la serie espectroquímica es, en gran medida, una consecuencia de los efectos del enlace π cuando éste puede establecerse.

Si los ligantes en un complejo tienen orbitales con una simetría local π respecto al eje M–L (como dos de los orbitales p de un ligante halogenuro), podrán formarse orbitales π de enlace y de antienlace con los orbitales del metal (figura 19.16). Para un complejo octaédrico, las combinaciones que se pueden formar con los orbitales π de los ligantes involucran a las CLAS de simetría t_{2g}. Estas combinaciones de los ligantes sufren un traslapo neto con los orbitales t_{2g} del metal que, en consecuencia, pierden su carácter de no enlace que tenían originalmente en el átomo metálico. Dependiendo de las energías relativas de los orbitales del metal y de los ligantes, las energías de los ahora orbitales moleculares t_{2g} quedarán por arriba o por debajo de las energías que tenían como orbitales atómicos de no enlace, por lo cual el valor de Δ_O disminuirá o se incrementará, respectivamente.

Para explorar con mayor detalle el papel que desempeña el enlace π, se requiere de los principios generales que se describieron en el capítulo 2. Primero, se debe considerar la idea de que cuando los orbitales atómicos se traslapan fuertemente, también se mezclan con fuerza: los orbitales moleculares de enlace resultantes tendrán una energía significativamente menor que los orbitales atómicos, mientras que los orbitales moleculares de antienlace tendrán una energía correspondientemente mayor. Como segunda idea, se debe hacer notar que los orbitales atómicos que tienen energías similares interaccionan fuertemente, mientras que aquellos que tienen energías muy distintas sólo se mezclan poco, incluso si su traslapo es grande.

Un **ligante donador** π es un ligante que, antes de que se considere cualquier tipo de enlace, posee orbitales llenos, con simetría π con respecto al eje internuclear M–L. Entre este tipo de ligantes pueden citarse a Cl^-, Br^-, OH^- y H_2O; en la terminología ácido-base de Lewis, todos ellos se clasifican como **π-básicos** (sección 4.8). Las energías de los orbitales π llenos en los ligantes no son, generalmente, más altas que las de sus orbitales σ donadores (HOMO) y, por lo tanto, deben tener menor energía que los orbitales d del metal. Debido a que los orbitales π llenos de

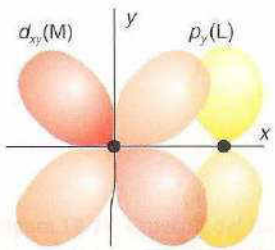


Figura 19.16 Traslapo π que puede generarse entre un orbital p de los ligantes (perpendicular al eje M–L) y el orbital d_{xy} del metal.

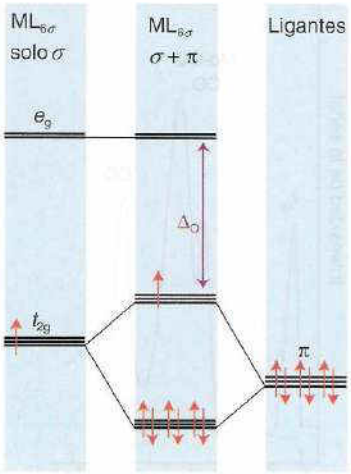


Figura 19.17 Efecto del enlace π en el parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes. Los ligantes que actúan como donadores π disminuyen Δ_O. Sólo se muestran los orbitales π del ligante.

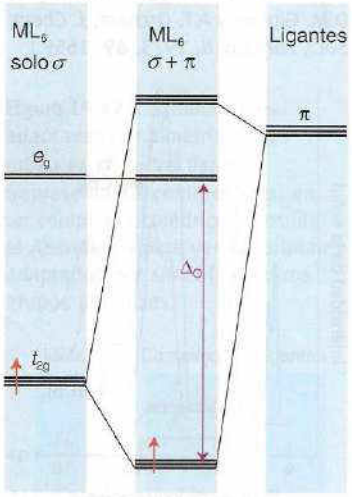


Figura 19.18 Los ligantes que actúan como aceptores π aumentan Δ_O. Sólo se muestran los orbitales π de los ligantes.

los ligantes donadores π tienen menor energía que los orbitales *d* parcialmente llenos del metal, cuando forman orbitales moleculares con los orbitales t_{2g} del metal, la combinación de enlace queda por debajo de los orbitales del ligante y la combinación de antienlace queda por arriba de la energía de los orbitales *d* del átomo metálico libre (figura 19.17). Los electrones proporcionados por los orbitales π de los ligantes ocupan y llenan las combinaciones de enlace y dejan a los electrones que estaban originalmente en los orbitales *d* del átomo metálico central ocupando los orbitales t_{2g} de antienlace. El efecto neto es que los orbitales t_{2g} del metal originalmente de no enlace se vuelven antienlazantes y, por lo tanto, quedan más cerca en energía a los de antienlace e_g. Como resultado de todo esto, los *ligantes donadores* π *disminuyen el valor de* Δ_O.

Un **ligante aceptor** π es un ligante que contiene orbitales π vacíos que pueden ser ocupados. En la terminología ácido-base de Lewis, un ligante aceptor π es un ligante **π-ácido**. Típicamente, los orbitales aceptores π son orbitales de antienlace vacíos del ligante (por lo general el LUMO), como en el caso del CO y del N_2, y contienen mayor energía que los orbitales *d* del metal. Por ejemplo, el orbital π^* del CO posee su máxima amplitud sobre el átomo de C y cuenta con la simetría adecuada para permitir su traslapo con los orbitales t_{2g} del metal, lo cual da lugar a que el CO pueda actuar como un ligante aceptor π (sección 21.5). Las fosfinas (PR_3) también son capaces de aceptar densidad electrónica π y pueden actuar como aceptores π (sección 21.6).

Debido a que los orbitales aceptores π de la mayoría de los ligantes tienen mayor energía que los orbitales *d* del metal, establecen orbitales moleculares en los que las combinaciones t_{2g} de enlace tienen un carácter predominantemente de orbitales *d* metálicos (figura 19.18). Estas combinaciones de enlace tienen menor energía que los propios orbitales *d*. El resultado neto es que los *aceptores* π *aumentan el valor de* Δ_O.

Una vez que se ha visto lo anterior, se puede analizar el papel que desempeña el enlace π. El orden de los ligantes en la serie espectroquímica se debe, en parte, a la fuerza con la que pueden participar en los enlaces σ M–L. Por ejemplo, tanto el CH_3^- como el H^- ocupan un lugar alto en la serie espectroquímica, porque son fuertes donadores σ; sin embargo, cuando el enlace π es significativo, éste ejerce una influencia importante en Δ_O: los ligantes donadores π disminuyen Δ_O y los ligantes aceptores π lo aumentan. A este efecto se atribuye que el CO (un fuerte aceptor π) ocupe uno de los lugares más altos en la serie espectroquímica, y que el OH^- (un fuerte donador π) ocupe uno de los lugares más bajos en la serie. Se puede interpretar, en términos generales, que el orden global de la serie espectroquímica está dominado por los efectos π (con algunas excepciones importantes) y, por lo común, la serie espectroquímica se puede interpretar de la siguiente manera:

$$-\text{ aumenta } \Delta_O \rightarrow$$
$$\text{donador } \pi < \text{donador } \pi \text{ débil} < \text{sin efectos } \pi < \text{aceptor } \pi$$

Los ligantes representativos que se adaptan a estas clases son

donador π	donador π débil	sin efectos π	aceptor π
I^-, Br^-, Cl^-, F^-	H_2O	NH_3	PR_3, CO

Algunos ejemplos notables en los que el efecto σ domina son las aminas (NR_3), el CH_3^- y el H^-, ninguno de los cuales tiene orbitales con simetría π con una energía apropiada y, por lo tanto, no son ligantes aceptores ni donadores π. Para los metales *d*, la serie espectroquímica de los ligantes se asemeja bastante a la clasificación de los ligantes como duros y blandos que se estudió en la sección 4.10; en consecuencia, se puede ver que los ligantes duros son fuertes donadores σ o π, mientras que los ligantes blandos son aceptores π. Es importante destacar que la clasificación de un ligante como de campo alto o de campo bajo no proporciona ninguna guía acerca de la fortaleza del enlace M–L.

Espectros electrónicos

Una vez que se ha considerado la estructura electrónica de los complejos de los metales *d*, es posible entender sus espectros electrónicos y, más aún, utilizar los datos que dichos espectros proporcionan para refinar la discusión sobre su estructura. Las magnitudes de los desdoblamientos del campo de los ligantes son tales que la energía asociada a las transiciones electrónicas corresponde a una absorción de radiación ultravioleta y de la luz visible. Sin embargo, la presencia de repulsiones electrón-electrón en los orbitales del metal se traduce en que las frecuencias de absorción no son, en general, una medida directa del desdoblamiento del campo de los ligantes. El papel de la repulsión electrón-electrón fue determinado originalmente mediante el análisis de átomos e iones

en fase gaseosa, y mucha de esa información puede ser utilizada en el análisis de los espectros de los complejos metálicos sin perder de vista la menor simetría que estos últimos poseen.

Debe considerarse que el propósito de lo que sigue es establecer una manera para obtener el valor del parámetro del desdoblamiento del campo de los ligantes a partir de la información proporcionada por el espectro electrónico de absorción de un complejo con más de un electrón *d*, en el cual las repulsiones electrón-electrón son importantes. Primero se estudiará el espectro de los átomos libres para comprender cómo se deben de tomar en cuenta estas repulsiones electrón-electrón; luego se verá qué estados energéticos adoptan los átomos cuando están en un campo de ligantes octaédrico; finalmente, se verá cómo se representan las energías de esos estados para diversas intensidades de campo y energías de repulsión electrón-electrón (en los diagramas de Tanabe-Sugano de la sección 19.4e), y cómo utilizar estos diagramas para obtener el valor del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes.

19.3 Espectros electrónicos de átomos

Punto clave: Las repulsiones electrón-electrón dan lugar a absorciones múltiples en el espectro electrónico.

La figura 19.19 es el punto de partida del estudio que se hará en este capítulo. En ella se muestra el espectro electrónico de absorción del complejo d^3 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ en disolución acuosa. La banda que está a menor energía (la mayor longitud de onda) es muy débil; posteriormente se verá que éste es un ejemplo de una transición *prohibida por el espín*. Cerca de ella hay dos bandas que tienen una intensidad media: son las transiciones *permitidas por el espín* que se presentan entre los orbitales t_{2g} y e_g del complejo, mayoritariamente derivados de los orbitales *d* del metal. Lo tercero por destacar en el espectro es la intensa banda de transferencia de carga que se presenta a longitudes de onda menores (designada como CT, que denota una *transferencia de carga*), de la cual en la ilustración sólo se muestra el extremo de menor energía.

Una pregunta que surge inmediatamente al ver la ilustración es por qué existen dos absorciones que pueden ser asignadas a la aparentemente única transición $t_{2g}^2e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$. Este desdoblamiento en dos bandas de lo que aparentemente es una sola transición es un producto de las repulsiones electrón-electrón que se mencionaron previamente. Para entender cómo se origina este efecto y hacer uso de la información que provee, se necesitará estudiar los espectros de los átomos libres.

(a) Términos espectroscópicos

Puntos clave: Existen diferentes microestados para una misma configuración electrónica. Para los átomos ligeros se hace uso del acoplamiento de Russell-Saunders, con el cual se describen los términos; éstos se especifican mediante símbolos, en los que el valor de *L* queda descrito por una de las letras S, P, D..., y el valor de $2S + 1$ se indica con un superíndice a la izquierda.

En el capítulo 1 se expresaron las estructuras electrónicas de los átomos escribiendo sus configuraciones electrónicas, la designación del número de electrones en cada orbital (como en $1s^22s^1$ para el Li); sin embargo, una configuración es una descripción incompleta del arreglo de

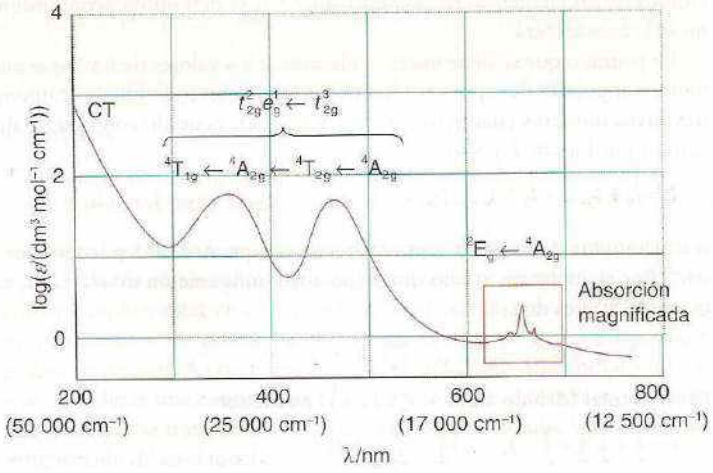


Figura 19.19 Espectro del complejo d^3 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, que ilustra los aspectos estudiados en esta sección y la asignación de las transiciones, como se explican en el texto.

los electrones en los átomos. Por ejemplo, en la configuración $2p^2$, los dos electrones podrían ocupar orbitales con orientaciones diferentes en sus momentos angulares orbitales (es decir, con valores distintos de m_l de entre las posibilidades de +1, 0 y −1 que se encuentran disponibles cuando $l = 1$). De igual forma, la designación $2p^2$ no revela nada acerca de las orientaciones de espín de los dos electrones ($m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$). El átomo de hecho, puede tener varios estados diferentes de los momentos angulares orbitales y de espín totales, cada uno de los cuales corresponde a la ocupación de orbitales con distintos valores de m_l por electrones con diferentes valores de m_s. Las diferentes formas en las que los electrones pueden ocupar los orbitales especificados en una configuración se denominan **microestados** de la configuración. Por ejemplo, un microestado de la configuración $2p^2$ es $(1^+, 1^-)$; esta notación significa que ambos electrones ocupan un orbital con $m_l = +1$, pero con espines opuestos (el superíndice + indica $m_s = +\frac{1}{2}$, mientras que el superíndice − indica $m_s = -\frac{1}{2}$). Otro microestado de la misma configuración es $(-1^+, 0^+)$, en el cual los dos electrones tienen $m_s = +\frac{1}{2}$, pero uno de los electrones ocupa un orbital con $m_l = -1$, mientras que el otro ocupa un orbital con $m_l = 0$.

Se puede considerar que los diferentes microestados de una configuración dada tendrán la misma energía sólo si se ignoran las repulsiones electrón-electrón en el átomo; no obstante, debido a que los átomos y la mayoría de las moléculas son pequeñas y compactas, las repulsiones interelectrónicas son intensas y no siempre se pueden ignorar. Como resultado, los microestados que corresponden a diferentes distribuciones espaciales relativas de los electrones tienen energías distintas. Si se agrupan los microestados que tienen la misma energía cuando se toman en cuenta las repulsiones electrón-electrón, se obtienen niveles de energía que son distinguibles espectroscópicamente y que se denominan **términos**.

Para los átomos ligeros de la serie 3*d*, la propiedad más importante de un microestado que sirve para determinar su energía es la orientación relativa de los espines de los electrones. Le sigue en importancia la orientación relativa de los momentos angulares orbitales de los electrones. De esta manera, se pueden identificar los términos de los átomos ligeros y ponerlos en orden de energía ordenando los microestados de acuerdo a su número cuántico de espín total, S (que se determina por la orientación relativa de los espines individuales), y luego por el número cuántico de su momento angular orbital total, L (que se determina por la orientación relativa de los momentos angulares orbitales de cada electrón). Para los átomos pesados, como los de las series 4*d* y 5*d*, las orientaciones relativas de los momentos orbitales o de los momentos de espín son menos importantes. En estos átomos, los momentos angulares orbitales y de espín de cada electrón están fuertemente acoplados mediante el **acoplamiento espín-órbita**, por lo que la orientación relativa del momento angular orbital y del momento angular del espín de cada electrón es la propiedad más importante para determinar la energía. Por lo tanto, los términos de los átomos pesados se ordenan según los valores del número cuántico de momento angular total, j, para un electrón en cada microestado.

El proceso de combinar los momentos angulares electrónicos al sumar primero los espines, luego los momentos orbitales y finalmente combinar las dos resultantes se llama **acoplamiento de Russell-Saunders**. Este esquema de acoplamiento se utiliza para identificar los términos de los átomos ligeros (es decir, de los metales 3*d*), por lo que a continuación se le examinará detalladamente. El esquema de acoplamiento más apropiado para los átomos pesados (es decir, los átomos de los elementos de las series 4*d* y 5*d*) se denomina **acoplamiento *j-j***, y en lo sucesivo no se le considerará.

Lo primero que se debe hacer es identificar los valores de L y S que pueden surgir de los momentos angulares de espín y orbital de los electrones individuales. Suponga que hay dos electrones cuyos números cuánticos son l_1, s_1 y l_2, s_2. De acuerdo con la **serie de Clebsch-Gordan**, los valores posibles de L y S son

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2| \quad S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \ldots, |s_1 - s_2| \tag{19.3}$$

(Los símbolos de valor absoluto aparecen porque ni L ni S pueden, por definición, ser negativos). Por ejemplo, un átomo que tiene una configuración d^2 ($l_1 = 2$, $l_2 = 2$) puede tener los siguientes valores de L:

$$L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, \ldots, |2 - 2| = 4, 3, 2, 1, 0$$

El espín total (debido a que $s_1 = \frac{1}{2}$, $s_2 = \frac{1}{2}$) puede ser

$$S = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} - 1, \ldots, \left|\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}\right| = 1, 0$$

Para hallar los valores de L y S de átomos con tres electrones, se continúa el proceso al combinar l_3 con el valor de L que se acaba de obtener, y de igual manera se hace con s_3.

Una vez que se han hallado los valores de S y L, se pueden escribir los valores permitidos de los números cuánticos M_L y M_S,

$$M_L = L, L-1 \ldots, -L \qquad M_S = S, S-1, \ldots, -S$$

Estos números cuánticos proporcionan la orientación del momento angular relativa a un eje arbitrario: hay $2L + 1$ valores de M_L para un valor dado de L, y $2S + 1$ valores de M_S para un determinado valor de S. Para un cierto microestado, los valores de M_L y M_S se pueden encontrar fácilmente al sumar los valores de m_l o m_s para los electrones individuales. Por lo tanto, si un electrón tiene el número cuántico m_{l1} y el otro tiene m_{l2}, entonces

$$M_L = m_{l1} + m_{l2}$$

Para el espín total hay una expresión similar:

$$M_S = m_{s1} + m_{s2}$$

De esta manera, por ejemplo, $(0^+, -1^-)$ es un microestado con $M_L = 0 - 1 = -1$ y $M_S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$ y puede contribuir a cualquier término para el cual estos dos números cuánticos apliquen.

Por analogía con la notación s, p, d,... para los orbitales con $l = 0, 1, 2, \ldots$, el momento angular orbital total de un término atómico se denota con la letra mayúscula equivalente:

$L =$ 0 1 2 3 4 ...

S P D F G y se sigue en orden alfabético (omitiendo J)

El espín total se describe normalmente como el valor de $2S + 1$, que recibe el nombre de **multiplicidad** del término:

$S =$ 0 $\frac{1}{2}$ 1 $\frac{3}{2}$ 2 ...

$2S + 1 =$ 1 2 3 4 5 ...

La multiplicidad se escribe como un superíndice a la izquierda de la letra, y representa el valor de L. La representación completa del término se denomina **símbolo del término**. Así, el símbolo del término ^{3}P denota un término (un conjunto de estados cercanamente degenerados) con $L = 1$ y $S = 1$, y se llama *término triplete*.

Ejemplo 19.5 Derivación de los símbolos de los términos

Proporcione los símbolos de los términos de un átomo que tiene las configuraciones: (a) s^1, (b) p^1 y (c) s^1p^1.

Respuesta (a) El único electrón s tiene $l = 0$ y $s = \frac{1}{2}$. Debido a que sólo hay un electrón, $L = 0$ (un término S), $S = \frac{1}{2}$ y $2S + 1 = 2$ (un término doblete). Por lo tanto, el símbolo del término es ^{2}S. (b) Para un solo electrón p, $l = 1$, así que $L = 1$ y el símbolo del término es ^{2}P (estos términos se pueden identificar en el espectro de un átomo de los metales alcalinos, como el Na). (c) Con un electrón s y un electrón p, $L = 0 + 1 = 1$, un término P. Los electrones pueden estar apareados ($S = 0$) o ser paralelos ($S = 1$). Por ende, son posibles los dos términos, ^{1}P y ^{3}P.

Autoevaluación 19.5 ¿Qué términos surgen de una configuración p^1d^1?

(b) Clasificación de microestados

Punto clave: Los términos permitidos de una configuración se encuentran al identificar los valores de L y S para los cuales los microestados de un átomo pueden contribuir.

El principio de Pauli restringe el número de microestados posibles para una configuración y, consecuentemente, afecta el número de términos que pueden existir. Por ejemplo, dos electrones no pueden tener el mismo espín y estar en un mismo orbital d con $m_l = +2$. Por lo tanto, el microestado $(2^+, 2^+)$ está prohibido y, de esta manera, son los valores de L y S a los cuales un microestado dado podría contribuir. A continuación se ilustrará cómo determinar qué términos están permitidos al considerar una configuración d^2, debido a que el resultado será muy útil para estudiar los complejos que se tratarán posteriormente en este capítulo. Un ejemplo de una especie con una configuración d^2 es el ion Ti^{2+}.

Tabla 19.5 Microestados de la configuración d^2

M_L	M_S		
	−1	0	+1
+4		$(2^+,2^-)$	
+3	$(2^-,1^-)$	$(2^+,1^-)(2^-,1^+)$	$(2^+,1^+)$
+2	$(2^-,0^-)$	$(2^+,0^-)(2^-,0^+)$	$(2^+,0^-)$
		$(1^+,1^-)$	
+1	$(2^-,-1^-)(1^-,0^-)$	$(2^+,-1^-)(2^-,-1^+)$	$(2^+,-1^+)(1^+,0^+)$
		$(1^+,0^-)(1^-,0^+)$	
0	$(1^-,-1^-))(2^-,-2^-)$	$(1^+,-1^-)(1^-,-1^+)$	$(1^+,-1^+)(2^+,-2^+)$
		$(2^+,-2^-)(2^-,-2^+)$	
		$(0^+,0^-)$	
−1 a −4*			

* La mitad inferior del diagrama es una reflexión de la superior.

Comenzaremos el análisis elaborando una tabla de los microestados de la configuración d^2 (tabla 19.5); en ésta sólo se escriben los microestados que son permitidos por el principio de Pauli (que en este caso son 45. ¡No pierda de vista la advertencia de lo que ocurre con los valores de −1 a −4 para M_L!)

A continuación se utiliza un proceso de eliminación para clasificar todos los microestados. Primero, se determina cual es el mayor valor posible de M_L, que para una configuración d^2 es +4. Este estado debe pertenecer a un término con $L = 4$ (un término G). En la tabla 19.5 se ve que el único valor de M_S que puede tener este término es $M_S = 0$, así que el término G debe ser un singulete; además, debido a que hay nueve valores de M_L cuando $L = 4$, uno de los microestados de cada uno de los cuadros debajo de la columna de $(2^+,2^-)$ debe pertenecer a este término.[7] Por lo tanto, luego de eliminar un microestado de cada uno de los renglones de la columna central de la tabla 19.5, los microestados que quedan por clasificar son 36.

El siguiente valor máximo es $M_L = +3$, que corresponde a $L = 3$ y, por lo tanto, a un término F. Este renglón contiene un microestado en cada columna (es decir, cada cuadro contiene una combinación no asignada para $M_S = -1$, 0 y +1), lo cual significa que $S = 1$ y que se trata de un término triplete; es decir, los microestados pertenecen a ^{3}F. Lo mismo sucede para un microestado de cada uno de los renglones hasta $M_L = -3$, resultando en total $3 \times 7 = 21$ microestados. Si se elimina un estado de cada uno de los 21 cuadros, quedarán ahora por asignar solo 15 microestados más.

Hay un microestado sin asignar en el renglón con $M_L = +2$ (proveniente de $L = 2$) en la columna de $M_S = 0$ ($S = 0$), el cual por lo tanto debe pertenecer a un término ^{1}D. Este término tiene cinco valores de M_L, lo que implica la eliminación de un microestado de cada uno de los renglones en la columna de $M_S = 0$ hasta $M_L = -2$, lo cual deja 10 microestados por asignar. Debido a que estos microestados sin asignar incluyen uno con $M_L = +1$ y $M_S = +1$, nueve de estos microestados deben pertenecer a un término ^{3}P. El único microestado que resta por asignar es el que está en el cuadro central de la tabla, con $M_L = 0$ y $M_S = 0$. Este microestado debe ser el único estado de un término ^{1}S (que tiene $L = 0$ y $S = 0$).

La conclusión final es que los términos de una configuración $3d^2$ son ^{1}G, ^{3}F, ^{1}D, ^{3}P y ^{1}S, los cuales contienen a los 45 estados permitidos (véase la tabla al margen).

Término	Número de estados
^{1}G	$9 \times 1 = 9$
^{3}F	$7 \times 3 = 21$
^{1}D	$5 \times 1 = 5$
^{3}P	$3 \times 3 = 9$
^{1}S	$1 \times 1 = 1$
Total	45

(c) Energías de los términos

Punto clave: Las reglas de Hund indican el término basal más probable de un átomo o ion en fase gaseosa.

Una vez conocidos los valores de L y S que pueden surgir de una configuración dada, será posible identificar el término de menor energía si se hace uso de las **reglas de Hund.** La primera de estas

[7] De hecho, es poco probable que uno de los microestados por sí mismo corresponda a uno de estos estados: en general, un estado es una combinación lineal de microestados; sin embargo, como se pueden formar N combinaciones lineales a partir de N microestados, cada vez que se elimina un microestado se está tomando en cuenta una combinación lineal, por lo que lo que se está haciendo es correcto aunque en detalle pudiera no serlo.

reglas empíricas se estudió en la sección 1.8, donde se expresó como "la configuración de menor energía se alcanza cuando los espines electrónicos son paralelos". Debido a que cuando los espines de los electrones son paralelos el valor de S es alto, otra manera de formular esta regla es

1 Para una configuración dada, el término con la mayor multiplicidad de espín es el de menor energía.

La regla implica que el término triplete de una configuración (en caso de que sólo haya un triplete permitido) tiene menor energía que un término singulete para esa misma configuración. Para una d^2, esta regla predice que el estado de menor energía podrá ser la ^3F o la ^3P.

Al inspeccionar los datos espectroscópicos, Hund también identificó una segunda regla para predecir las energías relativas de los términos de una multiplicidad dada:

2 Para un término de una multiplicidad dada, el término con el mayor valor de L es el que tiene la menor energía.

La justificación física a esta regla es que cuando el valor de L es alto, los electrones pueden apartarse entre ellos y, por lo tanto, experimentar menor repulsión. Si L es menor, los electrones tenderán a estar más cerca entre ellos, repeliéndose más fuertemente. La segunda regla implica que, de los dos términos triplete de la configuración d^2, el ^3F tendrá menor energía que el ^3P. Por consiguiente, cabe esperar que el término basal de las especies d^2, como Ti^{2+}, sea ^3F.

La regla de la multiplicidad del espín es razonablemente confiable para predecir el orden de los términos, pero la del *mayor valor de L* sólo lo es para predecir el término basal (es decir, el término de menor energía); hay generalmente poca correlación entre el valor de L y el orden de los términos de mayor energía. Por ejemplo, mientras que para una configuración d^2 las reglas predicen el orden

$$^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

el orden que se observa en las mediciones espectroscópicas del Ti^{2+} es realmente

$$^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$$

Normalmente, lo único que se requiere es identificar el término basal de un átomo o de un ión. El procedimiento puede ser simplificado como se resume a continuación:

1 Identifíquese el microestado que tiene el mayor valor de M_S.

Este paso indica cuál es la mayor multiplicidad de la configuración.

2 Identifíquese el máximo valor permitido de M_L para esa multiplicidad.

Este paso indica cuál es el mayor valor de L consistente con la multiplicidad más alta.

Ejemplo 19.6 Identificación del término basal de una configuración

¿Cuál es el término basal de las configuraciones (a) $3d^5$ del Mn^{2+} y (b) $3d^3$ del Cr^{3+}?

Respuesta (a) La configuración d^5 permite ocupar cada uno de los orbitales d por un solo electrón, así que el máximo valor de S es $\frac{5}{2}$ y la máxima multiplicidad es $2 \times \frac{5}{2} + 1 = 6$, un término séxtuple. Si cada uno de los electrones tuviera el mismo número cuántico de espín, todos deberían ocupar orbitales diferentes y, por lo tanto, tener distintos valores de M_L. Por ello, los valores de M_L de los orbitales ocupados serán +2, +1, 0, −1 y −2. La suma de estos valores es 0, así que $L = 0$ y el término es ^6S. (b) Para la configuración d^3, la máxima multiplicidad corresponde a que los tres electrones tengan el mismo número cuántico de espín, así que $S = \frac{3}{2}$. Por lo tanto, la multiplicidad es $2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$, un cuádruplo. Los tres valores de M_L deberán ser diferentes si todos los espines son iguales, lo que permite un máximo número de $M_L = 2 + 1 + 0 = +3$, lo cual indica que $L = 3$, un término F. En consecuencia, el término basal de una configuración d^3 es ^4F.

Autoevaluación 19.6 Identifique los términos basales de (a) $2p^2$ y (b) $3d^9$. (Ayudas: observe que, debido a que la configuración d^9 está a sólo un electrón de tener una capa cerrada con $L = 0$ y $S = 0$, se puede tratar como si fuese una configuración d^1.)

En la figura 19.20 se muestran las energías relativas de los términos de los átomos libres con configuraciones d^2 y d^3. Posteriormente se verá la manera en la que se pueden extender estos diagramas para tomar en cuenta el efecto del campo cristalino (sección 19.4).

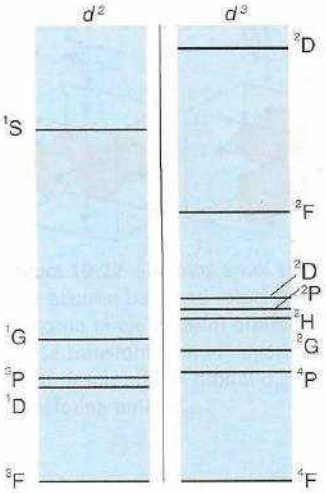


Figura 19.20 Energías relativas de los términos de las configuraciones d^2 (izquierda) y d^3 (derecha) de un átomo libre.

(d) Parámetros de Racah

Puntos clave: Los parámetros de Racah resumen los efectos de la repulsión electrón-electrón sobre la energía de los términos de una configuración; los parámetros son expresiones cuantitativas de las ideas subyacentes de las reglas de Hund y explican las desviaciones de ellas.

Debido a la repulsión interelectrónica, los diferentes términos de una configuración tienen energías distintas. Para calcular las energías de los términos se debe de evaluar a estas energías de repulsión electrón-electrón por medio de complicadas integrales sobre los orbitales ocupados por los electrones. Afortunadamente, todas las integrales para una configuración dada se pueden agrupar en tres combinaciones específicas y la energía de repulsión de cualquier término de una configuración dada se puede expresar como una suma de estas tres cantidades. Las tres combinaciones de las integrales se denominan **parámetros de Racah** y se denotan como A, B y C. El parámetro A corresponde a un promedio de la repulsión interelectrónica total, mientras que B y C están relacionados con las energías de repulsión entre los electrones d individuales. No es necesario incluso conocer los valores teóricos de los parámetros ni de sus expresiones teóricas, debido a que es más confiable utilizar A, B y C como cantidades empíricas obtenidas por espectroscopia atómica en fase gaseosa.

Cada término derivado de una configuración dada tiene una energía que se puede expresar como una combinación lineal de los tres parámetros de Racah. Para una configuración d^2, un análisis detallado muestra que

$$E(^1S) = A + 14B + 7C \qquad E(^1G) = A + 4B + 2C \qquad E(^1D) = A - 3B + 2C$$
$$E(^3P) = A + 7B \qquad E(^3F) = A - 8B$$

Los valores de A, B y C se pueden determinar si se igualan estas expresiones a las energías observadas de los términos. Se debe notar que A es un parámetro común en todos los términos (como se señaló, es el promedio de energía de repulsión interelectrónica total); por tanto, si sólo se está interesado en las energías relativas de los términos, no será necesario conocer su valor. De manera similar, si sólo se está interesado en las energías relativas entre dos términos triplete, tampoco se requerirá saber el valor de C.

Los tres parámetros de Racah son positivos debido a que representan repulsiones electrón-electrón. Por lo tanto, sabiendo que $C > 5B$, las energías de los términos de una configuración d^2 quedan en el orden

$$^3F < ^3P < ^1D < ^1G < ^1S$$

Este orden es casi igual al que se obtiene con las reglas de Hund; sin embargo, si $C < 5B$, la ventaja de tener una ocupación de los orbitales que corresponda a un momento angular orbital elevado es más grande que la ventaja de poseer una multiplicidad elevada, y así el término ^3P quedará por arriba del ^1D (como sucede con el ion Ti^{2+}). En la tabla 19.6 se muestran algunos valores experimentales de B y C. Los valores entre paréntesis indican que $C \approx 4B$, por lo cual los iones que se encuentran en la lista de esta tabla caen en la región donde las reglas de Hund no son confiables para predecir más allá del término basal de una configuración.

Tabla 19.6 Parámetros de Racah de algunos iones del bloque *d**

	1+	2+	3+	4+
Ti		720 (3.7)		
V		765 (3.9)	860 (4.8)	
Cr		830 (4.1)	1 030 (3.7)	1 040 (4.1)
Mn		960 (3.5)	1 130 (3.2)	
Fe		1 060 (4.1)		
Co		1 120 (3.9)		
Ni		1 080 (4.5)		
Cu	1 220(4.0)	1 240 (3.8)		

* En la tabla se proporciona el valor de B en cm^{-1}, con el valor de C/B entre paréntesis.

Si, como es común, sólo son de interés las transiciones permitidas por el espín, no se necesita considerar a C, ya que este parámetro sólo aparece en la expresión para los estados que difieren en multiplicidad del estado basal.[8] El parámetro B es el de mayor interés y en la sección 19.4f se volverán a estudiar los factores que afectan su valor.

19.4 Espectros electrónicos de complejos

La sección anterior se dedicó solamente a los átomos libres, mientras que en la presente se ampliará la discusión a los iones complejos. El espectro del $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ que se muestra en la figura 19.19 tiene dos bandas centrales de intensidades intermedias con energías que difieren debido a las repulsiones electrón-electrón (como se explicará pronto). Debido a que ambas transiciones son entre orbitales que tienen predominantemente carácter de orbitales d del metal con una separación caracterizada por la magnitud del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes, Δ_O, estas dos transiciones se denominan **transiciones *d-d* o transiciones del campo de los ligantes**.

(a) Transiciones del campo de los ligantes

Punto clave: Las repulsiones electrón-electrón desdoblan las transiciones del campo de los ligantes en componentes que tienen energías distintas.

Según lo estudiado en la sección 19.1, cabe esperar que la configuración del estado basal del complejo octaédrico d^3 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ sea t_{2g}^3. La absorción que está cerca de los 25 000 cm^{-1} se puede atribuir a la excitación $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_2^3$ debido a que la energía correspondiente (cerca de 3 eV) es la típica para los desdoblamientos del campo de los ligantes en los complejos.

Antes de comenzar con el análisis tipo Racah de la transición, podría ser útil considerar cualitativamente, desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares simple, por qué hay dos bandas para la misma transición. La transición $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$, que es una manera de llevar a cabo la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$, promociona un electrón desde el plano xy a la dirección z que ya es rica en electrones; es eje z posee tal condición porque tanto el orbital d_{yz} como el d_{zx} ya están ocupados (figura 19.21). Sin embargo, una transición $d_{z^2} \leftarrow d_{zx}$, que es otra manera de llevar a cabo la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$, tan sólo supone la recolocación de un electrón que ya está, en gran parte, concentrado sobre el eje z. En el primer caso, pero no en el segundo, hay un aumento claro de la repulsión electrónica y, como resultado, las dos transiciones $e_g \leftarrow t_{2g}$ poseen diferentes energías. Hay seis posibles transiciones $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$, y todas ellas recuerdan a alguno de estos dos casos: tres de ellas se parecen al primer caso y las otras tres al segundo.

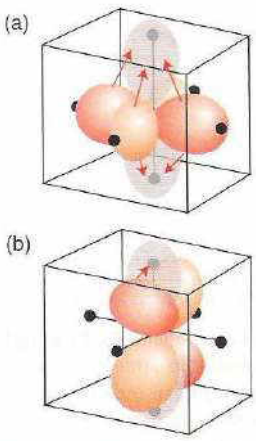


Figura 19.21 Desplazamientos de la densidad electrónica que acompañan a las dos transiciones discutidas en el texto. En (a) hay una considerable relocalización de densidad electrónica hacia los ligantes que están sobre el eje z, pero en (b) la relocalización es mucho menos sustancial.

(b) Términos espectroscópicos

Puntos clave: Los términos de un complejo octaédrico se simbolizan con las especies de simetría del estado orbital total; se utiliza un superíndice a la izquierda para indicar la multiplicidad del término.

Las dos bandas de la figura 19.19 que se estudian, se identifican como $^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (a 21 550 cm^{-1}) y $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (a 28 500 cm^{-1}). Estos descriptores son **símbolos de los términos moleculares** y tienen un significado similar que los símbolos de los términos atómicos. El superíndice de la izquierda indica la multiplicidad, y dado que posee un valor de 4 denota un estado cuadruplete con $S = \frac{3}{2}$, como se espera cuando hay tres electrones desapareados. El resto del símbolo del término es el descriptor de simetría del estado electrónico orbital total del complejo; por ejemplo, el estado basal casi totalmente simétrico de un complejo d^3 (con un electrón en cada uno de los tres orbitales t_{2g}) se denota como A_{2g}. Se dice que es *casi totalmente* simétrico debido a que una inspección detallada del comportamiento de los tres orbitales t_{2g} ocupados muestra que la rotación C_3 del grupo puntual O_h transforma el producto $t_{2g} \times t_{2g} \times t_{2g}$ en él mismo, lo que identifica al complejo como una especie de simetría A (consulte la tabla de caracteres en el *Apéndice 4*); además, debido a que cada orbital tiene una paridad par (g), la paridad total también es g. Sin embargo, cada una de las rotaciones C_4 transforma a un orbital t_{2g} en el negativo de sí mismo y a los otros dos orbitales t_{2g} los interconvierte entre sí (figura 19.22), por lo que en

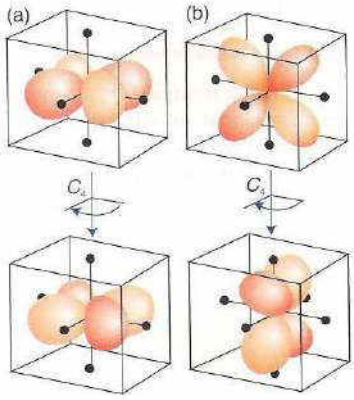


Figura 19.22 Cambios en el signo que ocurren bajo una rotación C_4 en torno al eje z: (a) el orbital d_{xy} se transforma en el negativo de sí mismo; (b) el orbital d_{yz} se transforma en el d_{zx}.

[8] En la sección 19.6 se estudiarán las reglas de selección que indican si una transición está permitida o prohibida.

Tabla 19.7 Correlación de términos espectroscópicos de los electrones *d* en complejos O_h

Término atómico	Número de estados	Términos en la simetría O_h
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

total hay un cambio de signo en esta operación y su carácter es −1. Por lo tanto, el término es A_{2g} en lugar del completamente simétrico A_{1g} de una capa cerrada.

Es más difícil establecer que los símbolos de los términos derivados de la configuración cuadruplete excitada $t_{2g}^2 e_g^1$ son $^4T_{2g}$ y $^4T_{1g}$, y esto se considerará aquí. El superíndice 4 indica que la configuración superior continúa teniendo el mismo número de espines desapareados que el estado basal, mientras que el subíndice g indica que la paridad de todos los orbitales que contribuyen es par.

(c) Correlación entre términos

Punto clave: En un complejo octaédrico, los términos de los átomos libres se desdoblan en el campo de los ligantes de un complejo octaédrico y son representados en base a sus especies de simetría, como se muestra en la tabla 19.7.

En un átomo libre, donde los cinco orbitales *d* que están en una capa son degenerados, sólo se necesita considerar las repulsiones electrón-electrón para determinar cuál es el orden relativo de los términos en una configuración d^n determinada. En un complejo, los orbitales *d* no son todos degenerados, así que es necesario tomar en cuenta las diferencias de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g, además de las repulsiones electrón-electrón.

Considérese el caso más simple de un átomo o un ion con un solo electrón de valencia. Debido a que un orbital totalmente simétrico en un ambiente se vuelve totalmente simétrico en otro, un orbital *s* en un átomo libre se convierte en un orbital a_{1g} en un campo octaédrico. Para expresar este cambio se dice que el orbital *s* del átomo *correlaciona* con el orbital a_{1g} del complejo. De manera semejante, los cinco orbitales *d* de un átomo libre se correlacionan con el conjunto triplemente degenerado t_{2g} y el conjunto doblemente degenerado e_g del complejo octaédrico.

Ahora considérese un átomo polielectrónico. De la misma manera que para el caso de un solo electrón, el término global S totalmente simétrico del átomo polielectrónico se correlaciona con el término totalmente simétrico A_{1g} del complejo octaédrico. De manera semejante, el término atómico D se desdobla en un término T_{2g} y un término E_g en la simetría O_h. Se puede aplicar el mismo tipo de análisis a otros estados; en la tabla 19.7 se resumen las correlaciones entre los términos del átomo libre y los términos de un complejo octaédrico.

Ejemplo 19.7 Identificación de las correlaciones entre los términos

¿Qué términos de un complejo con simetría O_h correlacionan con el término ^3P de un átomo libre con una configuración d^2?

Respuesta Por analogía, si se sabe cómo correlacionan los orbitales *p* con los orbitales de un complejo, se podrá utilizar esta información para expresar la correlación de los estados sólo con cambiar las letras a mayúsculas. Los tres orbitales *p* de un átomo libre se vuelven los orbitales triplemente degenerados t_{1u} de un complejo octaédrico; por lo tanto, si por el momento no se toma en cuenta la paridad, el término P de un átomo polielectrónico se volverá un término T_1 del grupo puntual O_h. Debido a que los orbitales *d* tienen una paridad par, el término total debe ser g y, específicamente, T_{1g}. La multiplicidad no cambia en la correlación, así que el término ^3P se vuelve un término $^3T_{1g}$.

Autoevaluación 19.7 ¿Qué términos de un complejo d^2 de simetría O_h correlacionan con los términos ^3F y ^1D de un átomo libre?

(d) Energías de los términos: límites de campo alto y campo bajo

Puntos clave: Para un determinado ion metálico, las energías de los términos individuales responden de manera distinta a ligantes de intensidad de campo cada vez mayor, y la correlación entre los términos del átomo libre y los términos de un complejo puede expresarse en términos de un diagrama de Orgel.

Las repulsiones electrón-electrón son difíciles de ser tomadas en cuenta, si bien el estudio se simplifica si se consideran dos casos extremos. En el **límite del campo bajo**, el campo de los ligantes, medido por Δ_O, es tan débil que sólo resultan importantes las repulsiones electrón-electrón. Puesto que los parámetros de Racah B y C describen por completo las repulsiones interelectrónicas, éstos son los únicos parámetros que se necesitan en este límite. En el **límite del campo alto**, el campo de los ligantes es tan fuerte que las repulsiones electrón-electrón se pueden despreciar y las energías de los términos se pueden expresar sólo en términos de Δ_O. Por lo tanto, una vez que se han establecido los dos extremos, se pueden considerar casos intermedios si se traza un diagrama de correlación entre ambos casos. Este procedimiento se ilustrará a continuación considerando dos casos simples: d^1 y d^2; posteriormente se verá cómo se pueden utilizar estas mismas ideas para tratar casos más complicados.

El único término de la configuración d^1 en un átomo libre es ^{2}D. En un complejo octaédrico, la configuración puede ser t_{2g}^1, que genera un término $^2T_{2g}$, o bien, e_g^1, que genera un término ^2E_g. Debido a que sólo existe un electrón, no hay repulsiones electrón-electrón que deban tomarse en cuenta, y la separación entre los términos $^2T_{2g}$ y ^2E_g es la misma que la separación entre los orbitales t_{2g} y e_g, que es Δ_O. Por ende, el diagrama de correlación para una configuración d^1 tendrá un aspecto como el que se presenta en la figura 19.23.

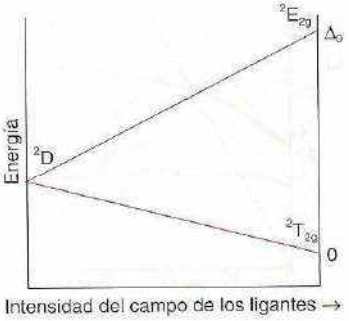


Figura 19.23 Diagrama de correlación entre el término de un ion libre (izquierda) y los de un campo alto (derecha) para una configuración d^1.

Como se vio en líneas anteriores, el término de menor energía en un átomo libre para una configuración d^2 es el triplete ^{3}F. Sólo será necesario considerar las transiciones electrónicas que tienen lugar desde el estado basal, y en esta sección sólo se estudiarán aquellas en las que no hay cambio en el espín. Hay otro término triplete (^{3}P); las energías de los términos, relativas al término de menor energía (^{3}F), son $E(^3F) = 0$ y $E(^3P) = 15B$. Estas dos energías aparecen del lado izquierdo de la figura 19.24. En el límite de un campo muy alto, un átomo d^2 tiene las configuraciones

$$t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < e_g^2$$

En un campo octaédrico, estas configuraciones tienen energías diferentes; es decir, como se había señalado, el término ^{3}F se desdobla en tres términos. Con la información de la figura 19.2, sus energías se pueden escribir como

$$E(t_{2g}^2) = 2\left(-\tfrac{2}{5}\Delta_O\right) = -0.8\Delta_O$$
$$E(t_{2g}^1 e_g^1) = \left(-\tfrac{2}{5}+\tfrac{3}{5}\right)\Delta_O = +0.2\Delta_O$$
$$E(e_g^2) = 2\left(\tfrac{3}{5}\right)\Delta_O = +1.2\Delta_O$$

Por lo tanto, respecto de la energía del término inferior, sus energías son

$$E(t_{2g}^2, T_{1g}) = 0 \qquad E(t_{2g}^1 e_g^1, T_{2g}) = \Delta_O \qquad E(e_g^2, A_{2g}) = 2\Delta_O$$

Estas energías se señalan en el lado derecho de la figura 19.24.

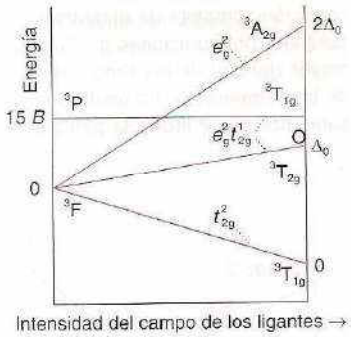


Figura 19.24 Diagrama de correlación entre los términos de un ion libre (izquierda) y los términos de campo alto (derecha) de una configuración d^2.

La cuestión ahora es expresar las energías en los casos en que ni el término del campo de los ligantes ni el de la repulsión electrónica son dominantes. Para llevar a cabo esto, se correlacionan los términos entre los dos casos extremos. La configuración del triplete t_{2g}^2 da origen a un término $^3T_{1g}$, y éste correlaciona con el término ^{3}F del átomo libre. Las correlaciones restantes se pueden establecer de manera similar, con lo cual se puede ver que la configuración $t_{2g}^1 e_g^1$ da origen a un término T_{2g} y que la configuración e_g^2 da origen a un término A_{2g}; ambos términos correlacionan con el término ^{3}F del átomo libre. Se debe hacer notar que algunos términos, como el $^3T_{1g}$, que correlaciona con el ^{3}P, son independientes de la intensidad del campo de los ligantes. Todas las correlaciones se muestran en la figura 19.24, que es una versión simplificada de un **diagrama de Orgel**. Se puede construir un diagrama de Orgel para cualquier configuración electrónica d, y en un mismo diagrama se pueden combinar varias configuraciones electrónicas. Los diagramas de Orgel son de considerable valor para discusiones sencillas de los espectros electrónicos de complejos; sin embargo, en estos diagramas sólo se consideran algunas de las transiciones posibles (las permitidas por espín, que es la razón por la cual sólo se consideraron los términos triplete) y no se pueden utilizar para obtener un valor exacto del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes (Δ_O).

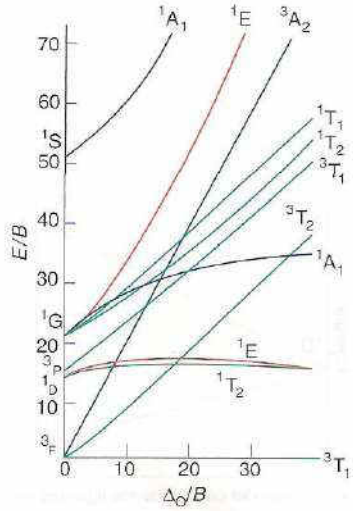


Figura 19.25 Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^2. Adviértase que el eje de la izquierda corresponde a la parte izquierda de la figura 19.20. En el *Apéndice 6* se encuentra una colección completa de diagramas para las configuraciones d^n. Para mayor claridad de los símbolos de los términos, se ha omitido el subíndice g que indica la paridad.

Figura 19.26 La regla de no intersección establece que, si es probable que dos estados de la misma simetría se crucen conforme varía un parámetro (como lo indican las líneas azules), se mezclarán entre ellos para evitar cruzarse (como lo muestran las líneas cafés).

(e) Diagramas de Tanabe Sugano

Punto clave: Los diagramas de Tanabe-Sugano son diagramas de correlación que describen las energías de los estados electrónicos de los complejos en función de la intensidad del campo de los ligantes.

Se pueden construir diagramas para cualquier configuración electrónica e intensidad del campo de los ligantes en donde se muestren las correlaciones de todos los términos. Los diagramas de este tipo más utilizados son los de **Tanabe-Sugano**, los cuales reciben su nombre de los investigadores que los propusieron. En la figura 19.25 se muestra el diagrama para una configuración d^2, en el cual se pueden apreciar los desdoblamientos de todos los términos que lo hacen; por ejemplo, el ^3F se desdobla en 3, el ^1D en 2 y el ^1G en 4. En estos diagramas, las energías de los términos, E, se expresan como E/B y se grafican contra Δ_O/B, donde B es el parámetro de Racah. Las energías relativas de los términos que provienen de una configuración dada son independientes de A y, luego de escoger un valor para C (típicamente se elige $C \approx 4B$), los términos de todas las energías se pueden graficar en el mismo diagrama. Algunas líneas en los diagramas de Tanabe-Sugano son curvas debido al mezclado de los términos del mismo tipo de simetría. Estos términos de la misma simetría obedecen la **regla del no entrecruzamiento**, la cual establece que si un aumento en la intensidad del campo de los ligantes causa que dos términos de campo bajo de la misma simetría se aproximen, estos dos no se cruzarán, sino que se apartarán y separarán uno de otro (figura 19.26). En la figura 19.25 se puede ver el efecto de la regla del no entrecruzamiento para los dos términos ^1E, los dos términos $^1T_2$ y los dos términos $^1A_1$.

En el *Apéndice 5* se muestran los diagramas de Tanabe-Sugano para los complejos O_h con configuraciones d^2 a d^8. La energía cero en un diagrama de Tanabe-Sugano siempre se toma como la del término más bajo, y por ello las líneas en los diagramas tienen cambios abruptos en sus pendientes cuando hay un cambio en la identidad del término basal debido al cambio de alto a bajo espín que se produce al aumentar la intensidad del campo (como ocurre en la configuración d^4).

Uno de los propósitos de este capítulo ha sido encontrar una manera de determinar el valor del parámetro de desdoblamiento del campo de los ligantes a partir del espectro electrónico de absorción de un complejo que tenga más de un electrón d (como el que se muestra en la figura 19.19), cuando las repulsiones electrón-electrón sean importantes. La estrategia implica ajustar las transiciones observadas a las líneas de correlación en un diagrama de Tanabe-Sugano e identificar los valores de Δ_O y de B donde las energías de transición se ajusten con el patrón. Este procedimiento se ilustra en el ejemplo 19.8.

Como se verá en la sección 19.6, algunas transiciones están permitidas y otras están prohibidas. En particular, aquellas que corresponden a un cambio de espín están prohibidas, en tanto que aquellas en las que esto no se presenta se definen como permitidas. En general, las transiciones permitidas por el espín dominan en el espectro de absorción UV/visible, por lo cual sólo se esperaría ver tres transiciones para un ion d^2: $^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$, $^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ y $^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$. Sin embargo, algunos complejos (por ejemplo los iones d^5 de alto espín como el Mn^{2+}) no tienen ninguna transición permitida por el espín, así que ninguna de las 11 transiciones posibles es dominante.

Ejemplo 19.8 Cálculo de Δ_O y B haciendo uso de un diagrama de Tanabe-Sugano

Deduzca los valores de Δ_O y B para el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ a partir del espectro que se muestra en la figura 19.19 y un diagrama de Tanabe-Sugano.

Respuesta En la figura 19.27 se muestra el diagrama para una configuración d^3. Sólo se prestará atención a las transiciones permitidas por el espín, de las cuales hay tres para un ion d^3 (una $^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ y dos transiciones $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$). Como se vio con anterioridad, el espectro que aparece en la figura 19.19 muestra dos transiciones de baja energía en 21 550 y 28 500 cm^{-1}, que corresponden a las dos transiciones de menor energía ($^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ y $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$). El cociente de las energías de las transiciones es 1.32 y el único punto en la figura 19.27 en el que se satisface este valor es en el extremo derecho. En la gráfica se ve que a este valor le corresponde $\Delta_O/B = 33.0$. La punta de la flecha que representa la transición de menor energía se encuentra verticalmente en $32.8B$, así que al igualar $32.8B$ con 21 550 cm^{-1} se obtiene el valor $B = 657$ cm^{-1} y, por lo tanto, $\Delta_O = 21\,700$ cm^{-1}.

Autoevaluación 19.8 Utilice el mismo diagrama de Tanabe-Sugano para predecir la energía de las primeras dos bandas del cuadruplete permitido por el espín en el espectro del $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ para el cual $\Delta_O = 17\,600$ cm^{-1} y $B = 700$ cm^{-1}.

Un diagrama de Tanabe-Sugano también proporciona algo de comprensión acerca del ancho de algunas líneas de absorción. Considere la figura 19.25 y las transiciones $^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ y $^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$. La línea que representa a $^3T_{2g}$ no es paralela a la que representa a $^3T_{1g}$, por lo que cualquier variación del valor de Δ_O (como aquellas causadas por las vibraciones moleculares) resultan en un cambio en la energía de la transición, ocasionando que la banda de absorción se ensanche. La línea que representa a $^3A_{2g}$ es incluso menos paralela a la que representa a $^3T_{1g}$; la energía de esta transición resultará más afectada por las variaciones de Δ_O y, por ello, será más ancha. En contraste, la línea que representa al término $^1T_{2g}$, que tiene una energía menor, es casi paralela a la que representa a $^3T_{1g}$, por lo cual la energía de esta transición casi no se altera como consecuencia de las variaciones de Δ_O y la banda de absorción será, consecuentemente, muy delgada (aunque débil, porque está prohibida).

(f) Serie nefelauxética

Puntos clave: Las repulsiones electrón-electrón son menores en los complejos que en los iones libres debido a la deslocalización electrónica; el parámetro nefelauxético es una medida de la deslocalización de los electrones *d* en los ligantes de un complejo. Así, cuanto más blando sea el ligante, menor será el parámetro nefelauxético.

En el ejemplo 19.8 se vio que, para el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $B = 657\ cm^{-1}$, lo que es sólo 64% del valor para un ion Cr^{3+} en fase gaseosa. Esta disminución es general e indica que las repulsiones electrónicas son más débiles en los complejos que en los átomos libres y que en los iones. Este debilitamiento ocurre debido a que los orbitales moleculares ocupados se deslocalizan sobre los ligantes y se alejan del metal. La deslocalización incrementa la separación promedio de los electrones y, por lo tanto, reduce sus repulsiones mutuas.

La reducción del valor de B respecto al valor del ion libre se suele expresar en términos del **parámetro nefelauxético**, β:[9]

$$\beta = \frac{B(\text{del complejo})}{B(\text{del ion libre})} \tag{19.4}$$

Los valores de β dependen en la identidad del ion metálico y de los ligantes. La lista de los ligantes ordenados según el valor de β produce la **serie nefelauxética**:

$$Br^- < CN^-, Cl^- < NH_3 < H_2O < F^-$$

Un valor pequeño de β significa que los electrones *d* están muy deslocalizados en los ligantes y, en consecuencia, implica que el complejo tendrá un carácter covalente significativo. De esta manera, la serie muestra que un ligante Br^- produce mayor reducción de las repulsiones electrónicas en el ion que un ligante F^-, lo cual es consistente con el mayor carácter covalente que tienen los complejos con bromo comparados con sus complejos análogos de flúor. Como ejemplo se pueden comparar el $[NiF_6]^{4-}$, para el cual $B = 843\ cm^{-1}$, y el $[NiBr_4]^{2-}$, para el cual $B = 600\ cm^{-1}$. Otra manera de expresar la tendencia representada por la serie nefelauxética es: *cuanto más blando sea el ligante, menor será el parámetro nefelauxético.*

19.5 Bandas de transferencia de carga

Puntos clave: Las bandas de transferencia de carga se originan debido al movimiento de los electrones entre orbitales que tienen un carácter predominante de ligante y orbitales que tienen un carácter predominante metálico; dichas transiciones se identifican gracias a su elevada intensidad y a la sensibilidad que tienen sus energías ante la polaridad del disolvente.

Una característica del espectro del $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ que se aprecia en la figura 19.19 que aún no se ha abordado es una absorbancia cuyo máximo parece uvicarse cerca de los 50 000 cm^{-1}. Esta elevada intensidad sugiere que dicha transición no es una transición simple del campo de los ligantes, sino que se trata de una **transición de transferencia de carga** (transición CT). En una transición CT, un electrón migra entre orbitales que tienen un carácter predominantemente de ligante y orbitales que tienen un carácter predominantemente del metal. La transición se clasifica como una **transición de transferencia de carga del ligante al metal** (transición LMCT) si la migración del electrón ocurre del ligante al metal, y como una **transición de transferencia de carga del metal al ligante** (transición MLCT) si la migración de la carga tiene lugar en dirección opuesta. Un ejemplo de una transición MLCT es la responsable del color rojo del tris(dipi

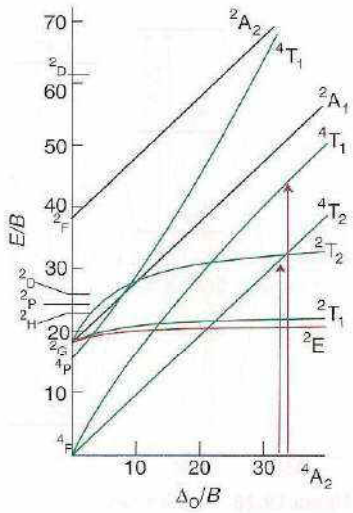


Figura 19.27 Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^3. Nótese que el eje de la izquierda corresponde a la parte derecha de la figura 19.20. Para mayor claridad de los símbolos de los términos, se ha omitido el subíndice g que indica la paridad.

[9] El nombre proviene del griego que significa *nube expandida*.

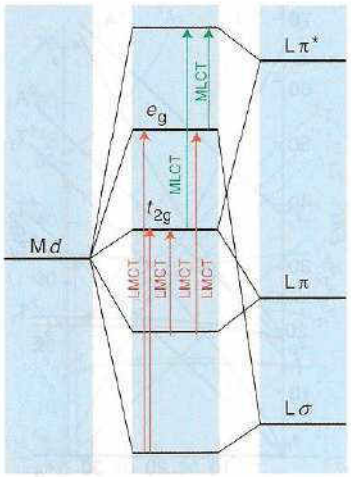


Figura 19.28 Transiciones de transferencia de carga en un complejo octaédrico.

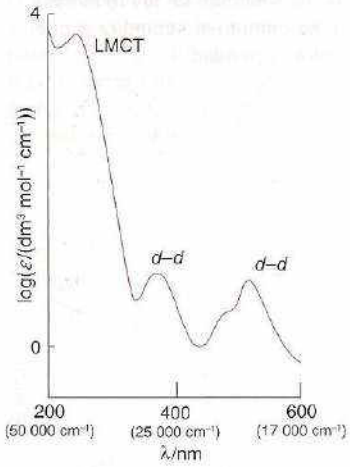
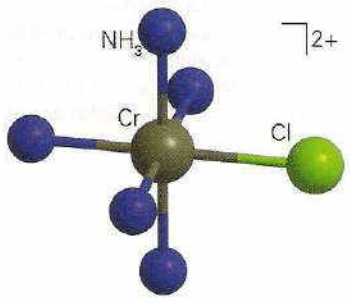


Figura 19.29 Espectro de absorción del $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ en agua, en la región UV-visible. El máximo correspondiente a la transición $^2E \leftarrow {}^4A$ no se puede en esta ampliación.



5

ridil)hierro(II), el complejo que se utiliza para el análisis colorimétrico de Fe(II). En este caso, se lleva a cabo la transición de un electrón de un orbital *d* del átomo central a un orbital π^* del ligante. En la figura 19.28 se visualiza un resumen de las transiciones que se pueden clasificar como transiciones de transferencia de carga.

Para identificar una transición CT se necesitan varias evidencias. La elevada intensidad de la banda, que es evidente en la figura 19.19, es una característica que les distingue sólidamente. Otra evidencia es si dicha banda aparece después de remplazar un ligante con otro, pues esto implica que la banda depende del tipo de ligante. El carácter de CT se identifica más a menudo (y se distingue de las transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ de los ligantes) si se demuestra que exhibe **solvatocromismo**, la variación de la frecuencia de la transición debida a cambios en la permitividad del disolvente. El solvatocromismo implica que, como resultado de la transición, se presente un gran desplazamiento en la densidad electrónica, lo cual es más consistente con una transición metal-ligante que con transiciones del tipo ligante-ligante o metal-metal.

En la figura 19.29 se muestra otro ejemplo de una transición CT en el espectro UV-visible del $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ (**5**). Si se compara este espectro con el del $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ de la figura 19.19 se podrán reconcer las dos bandas del campo de los ligantes que aparecen en la región del visible. El remplazo de uno de los ligantes NH_3 por un ligante Cl^-, que es de campo más débil, desplaza las bandas del campo de los ligantes a menores energías que aquellas del $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. También aparece un hombro en el lado de mayor energía de una de las bandas del campo de los ligantes, lo cual indica la existencia de una transición adicional, que es resultado de una reducción de la simetría del sistema de O_h a C_{4v}. La característica adicional más importante en el espectro es el fuerte máximo de absorción en el ultravioleta, cerca de los 42 000 cm^{-1}. Esta banda se halla a menor energía que la banda correspondiente, en el espectro del $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ y se debe a una transición LMCT del ligante Cl^- al metal. El carácter LMCT de las bandas similares en los cationes $[CoX(NH_3)_5]^{2+}$ se confirma por la disminución en energía —en intervalos de unos 8000 cm^{-1}— conforme se varía X de Cl a Br a I. En esta transición LMCT, un par electrónico sin compartir del ligante halogenuro se promueve a un orbital que es predominantemente metálico.

(a) Transiciones LMCT

Puntos clave: Las transiciones de transferencia de carga del ligante al metal se observan en la región visible del espectro cuando un metal se halla en un alto estado de oxidación y los ligantes contienen electrones de no enlace; la variación de la posición de las bandas LMCT se puede parametrizar en términos de electronegatividades ópticas.

Las bandas de transferencia de carga en la región visible del espectro (las cuales, por consiguiente, contribuyen a los intensos colores de los complejos) pueden producirse si los ligantes tienen pares no compartidos de alta energía (como ocurre con el azufre y el selenio) o si el átomo metálico tiene orbitales vacíos de baja energía.

Los tetraoxoaniones de los metales en estados de oxidación altos (como el MnO_4^-) son probablemente los ejemplos más conocidos de sustancias en las que se presentan bandas tipo LMCT. En ellos, un electrón del par libre del O es promovido a uno de los orbitales vacíos *e* del metal, que tienen baja energía. Los números de oxidación altos de los metales corresponden a una población baja de los orbitales *d* (muchos son formalmente d^0), por lo que el aceptor tiene niveles de baja energía disponibles. La tendencia en las energías de las LMCT es:

Número de oxidación	
+7	$MnO_4^- < TcO_4^- < ReO_4^-$
+6	$CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-}$
+5	$VO_4^{3-} < NbO_4^{3-} < TaO_4^{3-}$

En la figura 19.30 se muestran los espectros UV/visible de los tetraoxoaniones de los metales del grupo 6, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} y WO_4^{2-}. Las energías de las transiciones correlacionan bien con el orden de la serie electroquímica, con las transiciones de menor energía teniendo lugar en los iones metálicos más fácilmente reducibles. Esta correlación es consistente con el hecho de que la transición implica la transferencia de un electrón de los ligantes al ion metálico, y corresponde en efecto a la reducción del ion metálico por los ligantes. Los oxoaniones poliméricos y monoméricos siguen la misma tendencia, con el estado de oxidación del metal siendo el factor determinante. Esta similitud sugiere que las transiciones LMCT son procesos localizados que tienen lugar en fragmentos moleculares.

Tabla 19.8 Electronegatividades ópticas

Metal	O_h	T_d	Ligante	π	σ
Cr(III)	1.8-1.9		F^-	3.9	4.4
Co(III)*	2.3		Cl^-	3.0	3.4
Ni(II)		2.0-2.1	Br^-	2.8	3.3
Co(II)		1.8-1.9	I^-	2.5	3.0
Rh(III)*	2.3		H_2O	3.5	
Mo(VI)	2.1		NH_3	3.3	

* Complejos de bajo espín.

La variación de la posición de las bandas LMCT se puede expresar en términos de las **electronegatividades ópticas** del metal, χ_{metal}, y de los ligantes, $\chi_{ligante}$. La energía de la transición se puede representar como la diferencia entre estas dos electronegatividades:

$$\tilde{\nu} = |\chi_{ligante} - \chi_{metal}|\,\tilde{\nu}_0$$

Las electronegatividades ópticas poseen valores comparables con las electronegatividades de Pauling si se toma $\tilde{\nu}_0 = 3.0 \times 10^4\ cm^{-1}$ (tabla 19.8), y se pueden utilizar en una forma similar. Si la transición LMCT termina en un orbital e_g, se deberá añadir Δ_O al valor de la energía predicha por esta ecuación. También se deben tomar en cuenta las energías de apareamiento si la transición conduce a la población de un orbital ocupado previamente por otro electrón. Los valores para los metales son diferentes en complejos de simetrías distintas y los valores de los ligantes serán diferentes si la transición se origina a partir de un orbital π o de uno σ.

(b) Transiciones MLCT

Punto clave: Las transiciones de carga del metal al ligante se observan cuando el metal se halla en un estado de oxidación bajo y los ligantes tienen orbitales aceptores de baja energía.

Las transiciones de transferencia de carga del metal al ligante se observan más comúnmente en complejos con ligantes que tienen orbitales π^* de baja energía, especialmente si son ligantes aromáticos. Si el ion metálico se encuentra en un estado de oxidación bajo, la transición se presenta a bajas energías y aparecerá en la parte visible del espectro debido a que sus orbitales *d* quedan relativamente cerca en energía de los orbitales vacíos del ligante.

La familia de ligantes que intervienen más frecuentemente en las transiciones MLCT son las diiminas, que tienen dos átomos donadores de N; dos ejemplos importantes son la 2,2′-dipiridina (bipy, **6**) y la 1,10-fenantrolina (phen, **7**). Entre los complejos de diiminas con bandas MLCT intensas están las especies que contienen tris(diimina), como la tris(2,2′-dipiridil)rutenio(II) (**8**), que es naranja. Un ligante diimina puede ser sustituido con facilidad en un complejo por otros ligantes que favorezcan estados de oxidación bajos; dos ejemplos son el $[W(CO)_4(phen)]$ y el $[Fe(CO)_3(bipy)]$. Sin embargo, la existencia de las transiciones MLCT no está limitada a los ligantes diimina. Otro tipo importante de ligante que exhibe transiciones MLCT típicas es el ditioleno, $S_2C_2R_2^{2-}$ (**9**). La espectroscopia de resonancia Raman (sección 6.4) es una técnica poderosa para estudiar las transiciones MLCT.

La excitación MLCT del tris(2,2′-bipiridil)rutenio(II) ha sido objeto de muchas investigaciones debido a que el estado excitado que resulta de la transferencia de carga tiene un tiempo de vida de unos microsegundos, y el complejo es un versátil agente redox fotoquímico. También se ha estudiado el comportamiento fotoquímico de algunos complejos relacionados, debido a sus relativamente largos tiempos de vida del estado excitado.

19.6 Reglas de selección e intensidad de las transiciones

Punto clave: La intensidad de una transición electrónica es determinada por el momento dipolar de la transición.

La diferencia entre las intensidades de las bandas de transferencia de carga y las bandas típicas del campo de los ligantes da pie a preguntarse acerca de cuáles son los factores que controlan las intensidades de las bandas de absorción.

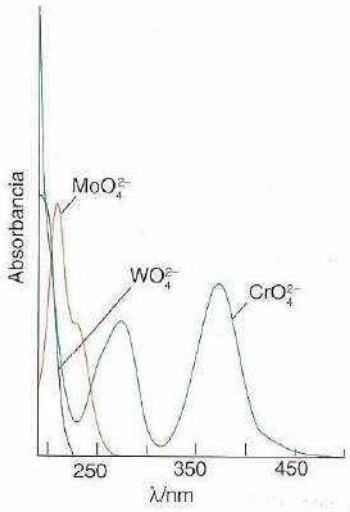
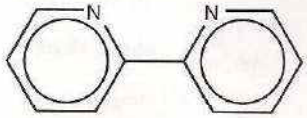
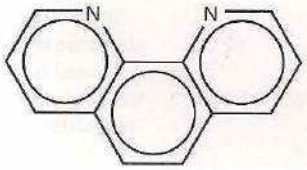


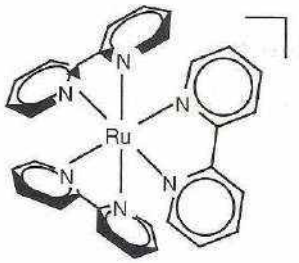
Figura 19.30 Espectro de absorción óptica de los iones CrO_4^{2-}, WO_4^{2-} y MoO_4^{2-}. Al descender en el grupo, el máximo de absorción se desplaza a menores longitudes de onda, lo cual indica un aumento en la energía de la banda LMCT.



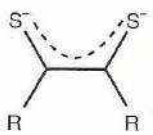
6



7



8



9

En un complejo octaédrico, casi octaédrico o plano cuadrado, el valor máximo del coeficiente de absortividad molar, $\varepsilon_{máx}$ (que mide la intensidad de la absorción)[10] de las transiciones del campo de los ligantes suele ser menor o cercano a los 100 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. En los complejos tetraédricos, que no tienen centro de simetría, el valor de $\varepsilon_{máx}$ para las transiciones del campo de los ligantes puede sobrepasar el valor de los 250 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. En contraste, las bandas de transferencia de carga tienen un valor de $\varepsilon_{máx}$ que está en el intervalo de 1 000-50 000 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Para entender las intensidades de las transiciones en los complejos, se debe estudiar la intensidad con la que el complejo se acopla con el campo electromagnético. Las transiciones intensas indican un acoplamiento intenso, mientras que las transiciones débiles revelan que el acoplamiento es débil. La intensidad del acoplamiento cuando un electrón realiza una transición de un estado con una función de onda ψ_i a un estado con una función de onda ψ_f se mide mediante el **momento dipolar de la transición**, que se define como la integral

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \qquad (19.5)$$

donde μ es el operador del momento dipolar eléctrico, $-e\boldsymbol{r}$. El momento dipolar de la transición puede considerarse una medida del impulso que una transición imparte al campo electromagnético: un impulso grande corresponde a una transición intensa, mientras que un impulso de cero corresponde a una transición prohibida. La intensidad de una transición es proporcional al cuadrado de su momento dipolar de transición.

Una **regla de selección** espectroscópica es un discriminante que establece cuáles transiciones son permitidas y cuáles prohibidas. Una **transición permitida** es una transición cuyo momento dipolar de transición no es cero y, por lo tanto, su intensidad también resulta diferente de cero; por su parte, una **transición prohibida** es una transición para la cual el momento dipolar de transición calculado es cero. En un espectro se pueden hallar transiciones formalmente prohibidas si las suposiciones bajo las cuales se calculó el momento dipolar de la transición no son válidas, como cuando el complejo tiene menor simetría que la que se asume posee.

(a) Reglas de selección de espín

Puntos clave: Las transiciones electrónicas que implican un cambio de multiplicidad son prohibidas; las intensidades de las transiciones prohibidas por el espín son mayores para los complejos de los metales de las series 4*d* y 5*d* que para complejos comparables de metales de la serie 3*d*.

El campo electromagnético de la radiación incidente no puede modificar las orientaciones relativas de los espines de los electrones de un complejo. Por ejemplo, un par de electrones inicialmente antiparalelo no puede ser transformado en uno paralelo, por lo que un singulete ($S = 0$) no puede experimentar una transición a un triplete ($S = 1$). Esta restricción queda expresada por la regla $\Delta S = 0$ para las **transiciones permitidas por espín**.

El acoplamiento de los momentos angulares de espín y orbital puede relajar la regla de selección del espín, pero estas **transiciones prohibidas por el espín**, en las que $\Delta S \neq 0$, son generalmente mucho más débiles que las transiciones permitidas por el espín. La intensidad de las bandas de transiciones prohibidas por espín crece al aumentar el número atómico, debido a que la intensidad del acoplamiento espín-órbita es mucho mayor para los átomos pesados que para los ligeros. El incumplimiento de la regla de selección del espín, debido al acoplamiento espín-órbita, suele llamarse **efecto del átomo pesado**. En la serie 3*d*, donde el acoplamiento espín-órbita es débil, las bandas de transiciones prohibidas por el espín tienen valores de $\varepsilon_{máx}$ menores que 1 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$; sin embargo, estas bandas se vuelven significativas en los espectros de los complejos de los metales pesados del bloque *d*.

En la figura 19.19, la marcadamente débil transición identificada como $^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$, es un ejemplo de una transición prohibida por espín. Algunos iones metálicos, como el ion d^5 Mn^{2+}, no tienen transiciones permitidas por el espín, así que son poco coloridos.

(b) Regla de selección de Laporte

Puntos clave: Las transiciones entre los orbitales *d* son prohibidas en complejos octaédricos; las vibraciones asimétricas relajan esta restricción.

La **regla de selección de Laporte** establece que *en una molécula o ion centrosimétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay un cambio de paridad*. Es decir, las transicio-

[10] El coeficiente de absortividad molar es la constante de la ley de Beer-Lambert para la transmitancia, $\tau = I_f/I_i$ cuando la luz pasa a través de una disolución con concentración molar [X] contenida en una celda de largo l, atenuándose de una intensidad I_i a I_f: $\log \tau = -\varepsilon l[X]$ (el logaritmo es de base 10). Su nombre anterior, que aun hoy se emplea ampliamente, es el de coeficiente de extinción.

nes entre términos g y u están permitidas, pero no las transiciones entre términos g ni entre términos u:

$$g \leftrightarrow u \quad g \not\leftrightarrow g \quad u \not\leftrightarrow u$$

En muchos casos es suficiente con advertir que en un complejo centrosimétrico, si no hay cambio en el número cuántico l, no habrá cambio en la paridad. Por lo tanto, las transiciones *s-s*, *p-p*, *d-d* y *f-f* están prohibidas, mientras que las *s-p*, *p-d* y *d-f* están permitidas. Un tratamiento más formal de la regla de selección de Laporte se basa en las propiedades del momento dipolar de transición *r*. Debido a que **r** cambia de signo ante la inversión (y, por lo tanto, es u), toda la integral de la ecuación 19.5 también cambiará de signo ante la inversión si ψ_i y ψ_f tienen la misma paridad, debido a que

$$g \times u \times g = u \quad y \quad u \times u \times u = u$$

Por consiguiente, como el valor de la integral no depende de la elección de las coordenadas que se usen para evaluarla,[11] se volverá cero si ψ_i y ψ_f tienen la misma paridad; sin embargo, si tienen paridades opuestas, la integral no cambiará de signo ante la inversión de las coordenadas porque

$$g \times u \times u = g$$

y, en consecuencia, no necesariamente se anulará.

En un complejo centrosimétrico, las transiciones del campo de los ligantes *d-d* son del tipo $g \leftrightarrow g$ y, por lo tanto, están prohibidas. El hecho de que sean prohibidas explica la relativa debilidad de estas transiciones en los complejos octaédricos (que son centrosimétricos) en comparación con los tetraédricos, en los que la regla de Laporte no opera (dado que no son centrosimétricos, así que no tienen subíndice g o u).

La pregunta que persiste es por qué se producen las transiciones *d-d* del campo de los ligantes, aunque esto suceda débilmente. La regla de selección de Laporte se puede relajar de dos formas. La primera implica que un complejo pueda desviarse ligeramente de la centrosimetría perfecta en su estado basal, quizá debido a la asimetría intrínseca de la estructura de los iones poliatómicos o a la distorsión impuesta por el entorno del complejo si éste se encuentra empacado en un cristal; por otra parte, el complejo podría experimentar una vibración asimétrica, que también podría destruir su centro de inversión. En cualquier caso, una banda correspondiente a una transición *d-d* del campo de los ligantes prohibida por la regla de Laporte tiende a ser mucho más intensa que las transiciones prohibidas por el espín.

En la tabla 19.9 se muestra un resumen de las intensidades típicas de las transiciones electrónicas de complejos de los elementos de la serie 3*d*. El ancho de las bandas espectroscópicas de absorción se debe principalmente a la excitación simultánea de la vibración cuando el electrón es promovido de una distribución a otra. De acuerdo con el **principio de Frank-Condon**, la transición electrónica ocurre de tal forma que los núcleos permanecen estacionarios. Como

Tabla 19.9 Intensidades de las bandas espectroscópicas en los complejos 3*d*

Tipo de banda	$\varepsilon_{máx}$/ (dm^3 mol^{-1} cm^{-1}
Prohibida por el espín	< 1
d-d prohibida por Laporte	20-100
d-d permitida por Laporte	*ca* 250
Permitida por simetría (por ejemplo, CT)	1 000-50 000

Ejemplo 19.9 Asignación de un espectro usando las reglas de selección

Asigne las bandas del espectro que se muestra en la figura 19.29, considerando sus intensidades.

Respuesta Si se asume que el complejo es aproximadamente octaédrico, un examen del diagrama de Tanabe-Sugano revela que el término basal es $^4A_{2g}$. Las transiciones a los términos más altos, ^2E_g, $^2T_{1g}$ y $^2T_{2g}$ están prohibidas por el espín y tendrán $\varepsilon_{máx} < 1$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}. Por lo tanto, las bandas para estas transiciones serán muy débiles y difíciles de distinguir. Los dos términos siguientes en energía de la misma multiplicidad son $^4T_{2g}$ y $^4T_{1g}$, los cuales se alcanzan mediante transiciones del campo de los ligantes permitidas por el espín pero prohibidas por la regla de Laporte, y tendrán $\varepsilon_{máx} \approx 100$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}: éstas son las dos bandas que se hallan a 360 y a 510 nm. En el UV cercano, la banda con $\varepsilon_{máx} \approx 10\,000$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1} corresponde a transiciones LMCT en las que un electrón de un par sin compartir π del cloro es promovido a un orbital molecular cuyo carácter es principalmente el de un orbital *d* metálico.

Autoevaluación 19.9 El espectro del $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ tiene una banda muy débil cerca de los 16 000 cm^{-1}, una banda a 17 700 cm^{-1} con $\varepsilon_{máx} = 160$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}, una banda a 23 800 cm^{-1} con $\varepsilon_{máx} = 130$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}, y una banda muy intensa a 32 400 cm^{-1}. Asigne estas transiciones utilizando el diagrama de Tanabe-Sugano para un d^3 considerando las reglas de selección. (Observe que el NCS^- posee orbitales π^* de baja energía.)

[11] Una integral es un área y las áreas son independientes de las coordenadas utilizadas para su evaluación.

resultado, después de que ha ocurrido la transición, los núcleos experimentan un nuevo campo de fuerza y la molécula comienza a vibrar de nuevo.

19.7 Luminiscencia

Puntos clave: Un complejo luminiscente es aquel que reemite radiación después de que ha sido electrónicamente excitado. La fluorescencia ocurre cuando no hay cambio de multiplicidad, mientras que la fosforescencia tiene lugar cuando un estado excitado experimenta un cruzamiento entre sistemas a un estado de diferente multiplicidad y después sufre un decaimiento por emisión de radiación.

Un complejo es **luminiscente** si emite radiación después de que ha sido electrónicamente excitado por la absorción de radiación. La luminiscencia compite contra mecanismos de decaimiento en los que no se emite radiación, como la degradación térmica de energía mediante la pérdida de calor hacia el medio y los alrededores. Debido a que no es común que los complejos de los metales *d* tengan decaimientos por emisión de radiación relativamente rápidos a temperatura ambiente, los sistemas muy luminiscentes son comparativamente raros; los que se conocen se pueden clasificar en dos tipos. Tradicionalmente, la luminiscencia que tiene un decaimiento rápido se llamó *fluorescencia*, mientras que la luminiscencia que persiste después de que la fuente luminosa responsable de la excitación se ha extinguido se denominó *fosforescencia*. No obstante, debido a que el criterio de tiempo de vida no es fiable, las definiciones modernas de las dos clases de luminiscencia se basan en los mecanismos distintivos de ambos procesos. La **fluorescencia** es un decaimiento por emisión de radiación que ocurre de un estado excitado que tiene la misma multiplicidad que el estado basal. La transición es permitida por espín y es rápida: sus tiempos de vida están en la escala de nanosegundos. La **fosforescencia** es un decaimiento igualmente por emisión de radiación de un estado excitado que tiene una multiplicidad diferente de la del estado basal; es por tanto un proceso prohibido por el espín y, a menudo, lento.

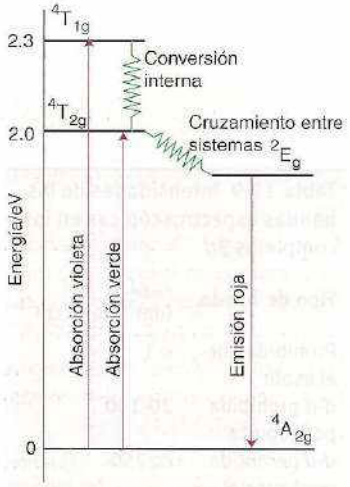


Figura 19.31 Transiciones responsables de la absorción y la luminiscencia de los iones Cr^{3+} en el rubí.

La excitación inicial de un complejo fosforescente usualmente conduce a la población de un estado por medio de una transición permitida por el espín, así que el mecanismo de la fosforescencia involucra un **cruzamiento entre sistemas**, la conversión sin disipación radiante del estado excitado inicial a otro estado excitado de diferente multiplicidad. Este segundo estado actúa como un reservorio de energía debido a que el decaimiento radiativo al estado basal está prohibido por el espín; sin embargo, de igual manera que el acoplamiento espín-órbita permite que ocurra el cruzamiento entre sistemas, éste también rompe con la regla de selección del espín, de forma que este decaimiento por emisión radiante puede tener lugar. El decaimiento radiante hacia el estado basal es lento, así que el estado fosforescente de un complejo metálico *d* puede sobrevivir por algunos microsegundos o incluso durante más tiempo.

Un ejemplo importante de la fosforescencia es el rubí, que posee una concentración baja de iones Cr^{3+} que han sustituido al Al^{3+} en la alúmina. Cada ion Cr^{3+} está rodeado octaédricamente por seis iones O^{2-} y las excitaciones iniciales son procesos permitidos por el espín

$$t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3: \quad {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g} \text{ y } {}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$$

Estas absorciones tienen lugar en las regiones verde y violeta del espectro y a ellas se les atribuye el color rojo de la gema (figura 19.31). El cruzamiento entre sistemas a un término ^2E de la configuración t_{2g}^3 ocurre en pocos picosegundos o incluso antes, y a continuación se produce una fosforescencia roja, a 627 nm, conforme este doblete decae al estado basal, que es un cuadruplete. Esta emisión de luz roja se suma al rojo percibido por la sustracción del verde y el violeta de la luz blanca, aumentando así el aspecto brillante de la gema. Cuando el arreglo óptico es tal que la emisión es estimulada por fotones de 627 nm reflejándose hacia delante y hacia atrás entre dos espejos, la intensidad aumenta mucho. Esta emisión estimulada en una cavidad resonante fue el proceso que utilizó Theodore Maiman en la construcción exitosa del primer láser (en 1960), basado en el rubí.

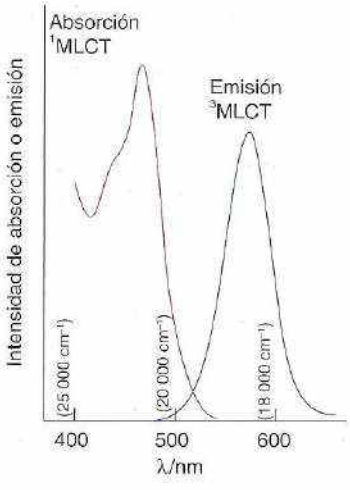


Figura 19.32 Espectros de absorción y fosforescencia del $[Ru(bipy)_3]^{2+}$.

Se observa una fosforescencia $^2E \leftarrow {}^4A$ semejante en diversos complejos de Cr(III) en solución. El término ^2E pertenece a la configuración t_{2g}^3, la cual es la misma que la del estado basal, así que la intensidad del campo de los ligantes no es importante. La emisión por tanto será siempre en el rojo (y cercana a la longitud de onda de la emisión del rubí). Si los ligantes son rígidos, como sucede en el $[Cr(bipy)_3]^{3+}$, el término ^2E podrá perdurar durante varios microsegundos en solución.

Otro ejemplo por destacar de un estado fosforescente es el que exhibe el $[Ru(bipy)_3]^{2+}$. El término de singulete excitado que se produce mediante una transición MLCT permitida por el espín de este complejo d^6 experimenta un cruzamiento entre sistemas hacia el término triplete de menor energía de la misma configuración, $t_{2g}^5 \pi^{*1}$. Con esto se produce una emisión anaran-

jada brillante que tiene un tiempo de vida de alrededor de 1 μs (figura 19.32). Se pueden utilizar los efectos de otras moléculas (*quenchers*, o apagadores) en el tiempo de vida de la emisión para monitorear la rapidez de la transferencia de electrones desde el estado excitado.

LECTURAS ADICIONALES

F.A. Cotton, *Chemical applications of group theory*, Wiley, Chichester (1996).

S.F.A. Kettle, *Physical inorganic chemistry: a co-ordination chemistry approach*, Oxford University Press (1998).

B.N. Figgis y M.A. Hitchman, *Ligand field theory and its applications*, Wiley, Chichester (2000).

J.S. Griffith, *The theory of transition-metal ions*, Cambridge University Press (1964). Un texto completo y autorizado del material revisado en este capítulo.

E.U. Condon y G.H. Shortley, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press (1935); revisado como E.U. Condon y H. Odabaşi, *Atomic structure*, Cambridge University Press (1980). El libro de texto de referencia estándar para consultar espectros atómicos.

A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam (1984). Un útil estudio acerca del solvatocromismo.

EJERCICIOS

19.1 Determine la configuración (en la forma $t_{2g}^x e_g^y$ o $e^x t_2^y$, según sea apropiado), el número de electrones desapareados y la energía de estabilización del campo de los ligantes (como múltiplo de Δ_O o Δ_T) de cada uno de los siguientes complejos, utilizando la serie espectroquímica para decidir, cuando sea relevante, cuáles son de campo alto y cuáles de campo bajo: (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, (b) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, (c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$, (d) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, (e) $[W(CO)_6]$, (f) $[FeCl_4]^{2-}$ tetraédrico, y (g) $[Ni(CO)_4]$ tetraédrico.

19.2 El H^- y el $P(C_6H_5)_3$ son ligantes que tienen una intensidad de campo similar y ocupan lugares altos en la serie espectroquímica. Al recordar que las fosfinas actúan como aceptores π, ¿es el carácter aceptor π un requisito para que el comportamiento sea de campo alto? ¿Qué factores orbitálicos explican la fuerza de cada uno de estos ligantes?

19.3 Estime la contribución de exclusiva de espín al momento magnético de cada uno de los complejos del ejercicio 19.1.

19.4 Las soluciones de los complejos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (ambos O_h) y $[CoCl_4]^{2-}$ son coloreadas: una es rosa, otra amarilla y la tercera azul. Considere la serie espectroquímica y las magnitudes relativas de Δ_O y Δ_T para asignar el color a cada uno de los complejos.

19.5 Para cada uno de los siguientes pares de complejos, identifique aquel que tenga mayor EECL:

(a) $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ o $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$

(b) $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ o $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$

(c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ o $[Fe(CN)_6]^{3-}$

(d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ o $[Ru(CN)_6]^{3-}$

(e) $[FeCl_4]^{2-}$ tetraédrico o $[CoCl_4]^{2-}$ tetraédrico

19.6 Interprete la variación, incluida la tendencia global a lo largo de la serie 3*d*, de los siguientes valores de entalpías reticulares de óxidos (en kJ mol^{-1}). Todos los compuestos tienen la estructura tipo de sal gema. CaO (3460), TiO (3878), VO (3913), MnO (3810), FeO (3921), CoO (3988) y NiO (4071).

19.7 Un ligante macrocíclico neutro que tiene cuatro átomos donadores produce un complejo d^8 de bajo espín de Ni(II) de color rojo y diamagnético si el anión es el ion débilmente coordinante perclorato. Cuando el perclorato es sustituido por dos iones tiocianato, SCN^-, el complejo se vuelve violeta y es de alto espín, con dos electrones desapareados. Interprete el cambio producido en términos de la estructura.

19.8 Teniendo en cuenta el teorema de Jahn-Teller, prediga la estructura del $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$.

19.9 El espectro del $Ti^{3+}(ac)$ d^1 se atribuye a la única transición electrónica $e_g \leftarrow t_{2g}$. La banda que se muestra en la figura 19.3 no es simétrica y sugiere que interviene más de un estado. Sugiera cómo explicar esta observación haciendo uso del teorema de Jahn-Teller.

19.10 Escriba los términos de los símbolos de Russel-Saunders para estados que tengan los siguientes números cuánticos de momento angular (L, S): (a) $(0, \frac{5}{2})$, (b) $(3, \frac{3}{2})$, (c) $(2, \frac{1}{2})$ y (d) (1,1).

19.11 Identifique el término basal de cada uno de los siguientes conjuntos de términos: (a) ^1P, ^3P, ^3F, ^1G; (b) ^3P, ^5D, ^3H, ^1I, ^1G y (c) ^6S, ^4P, ^4G, ^2I.

19.12 Proporcione los términos de Russell-Saunders de las configuraciones: (a) $4s^1$ y (b) $3p^2$ e identifique el término basal.

19.13 Identifique los términos basales de las especies gaseosas B^+, Na, Ti^{2+} y Ag^+.

19.14 El ion en estado gaseoso V^{3+} tiene un término basal ^3F. Los términos ^1D y ^3P quedan, respectivamente, a 10 642 y 12 920 cm^{-1} por encima del basal. Las energías de los términos están dadas en función de los parámetros de Racah como $E(^3F) = A - 8B$, $E(^3P) = A + 7B$, $E(^1D) = A - 3B + 2C$. Calcule los valores de B y C para V^{3+}.

19.15 Escriba las configuraciones de los orbitales *d* y utilice los diagramas de Tanabe-Sugano (*Apéndice 6*) para identificar el término basal de: (a) $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ de bajo espín, (b) $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ y (c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ de alto espín.

19.16 Utilizando los diagramas de Tanabe-Sugano del *Apéndice 4*, estime el valor de Δ_O y B para: (a) $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ (absorciones a 8 500, 15 400 y 26 000 cm^{-1}) y (b) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (absorciones a 10 750, 17 500 y 28 200 cm^{-1}).

19.17 Si un complejo octaédrico de Fe(II) tiene una susceptibilidad paramagnética grande, ¿cuál será el descriptor de su estado basal según el diagrama de Tanabe-Sugano?

19.18 El espectro del $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ tiene una banda muy débil en la región del rojo y dos bandas de intensidades moderadas en la región del visible-UV cercano. ¿Cómo deben asignarse estas transiciones?

19.19 Explique por qué el $[FeF_6]^{3-}$ es incoloro, mientras que el $[CoF_6]^{3-}$ tiene color pero exhibe sólo una banda en la región del visible.

19.20 El parámetro B de Racah es de 460 cm^{-1} para el $[Co(CN)_6]^{3-}$ y de 615 cm^{-1} para el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Considere la naturaleza del enlace con los dos ligantes y explique los diversos efectos nefelauxéticos.

19.21 Un complejo aproximadamente *octaédrico* de Co(III) con ligantes amino y cloro tiene dos bandas con $\varepsilon_{máx}$ entre 60 y 80 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, un máximo débil con $\varepsilon_{máx} = 2\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ y una banda intensa a mayor energía con $\varepsilon_{máx} = 2 \times 10^4\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. ¿Qué sugiere esto acerca del origen de estas transiciones?

19.22 El vidrio de las botellas comunes parece casi incoloro cuando se ve a través de una pared, pero es verde cuando se mira desde el extremo de manera que la luz tenga mayor recorrido a través del vidrio. El color está asociado con la presencia de Fe^{3+} en la matriz de silicatos. Describa las transiciones.

19.23 Las soluciones de iones $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ tienen un color verde azulado claro, pero las de ion cromato, CrO_4^{2-}, tienen un color amarillo intenso. Caracterice los orígenes de las transiciones y explique las intensidades relativas.

19.24 Clasifique el tipo de simetría de cada orbital d en un complejo de simetría tetragonal C_{4v}, como el $[CoCl(NH_3)_5]^+$, donde el Cl está sobre el eje z. (a) ¿Qué orbitales serán desplazados de sus posiciones en el diagrama de orbitales moleculares octaédrico debido a las interacciones π con los pares no compartidos del ligante Cl^-? (b) ¿Qué orbital se desplazará debido a que el ligante Cl^- no es una base σ tan fuerte como el NH_3? (c) Dibuje un diagrama de orbitales moleculares cualitativo para el complejo C_{4v}.

19.25 Considere el diagrama de orbitales moleculares de un complejo tetraédrico (basado en la figura 19.7) y la configuración relevante de los orbitales d. Demuestre que el color púrpura de los iones MnO_4^- no puede provenir de una transición del campo de los ligantes.

19.26 Sabiendo que los números de onda de las dos transiciones en el MnO_4^- son 18 500 y 32 200 cm^{-1}, explique cómo estimar Δ_T a partir de la asignación de las dos transiciones de transferencia de carga, aunque Δ_T no se pueda observar directamente.

19.27 El azul de Prusia fue uno de los primeros pigmentos sintéticos. Tiene la composición global $K[Fe_2(CN)_6]$, en la que cada Fe(II) está rodeado por seis ligantes CN^- C-coordinados que puentean al Fe(III) que está unido a los nitrógenos. Asigne las bandas intensas de absorción que se observan a 15 000 y 25 000 cm^{-1}.

PROBLEMAS

19.1 En el magma líquido fundido del que se cristalizan silicatos minerales, los iones metálicos pueden estar tetracoordinados. En los cristales de olivino, los sitios de coordinación de M(II) son octaédricos. Los coeficientes de partición, que se definen como $K_p = [M(II)]_{olivino}/[M(II)]_{fundido}$, siguen el orden Ni(II) > Co(II) > Fe(II) > Mn(II). Proporcione una explicación de este orden con base en la teoría del campo de los ligantes. (Consulte I.M. Dale y P. Henderson, *24th Int. Geol. Congress, Sect.* 1972, **10**, 105.)

19.2 Considerando el desdoblamiento de los orbitales de un complejo octaédrico al disminuir la simetría, dibuje las combinaciones lineales adaptadas por simetría y el diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para los enlaces σ del complejo *trans*-$[ML_4X_2]$. Suponga que el ligante X ocupa un lugar más bajo en la serie espectroquímica que L.

19.3 Utilice la información del *apéndice 3* para dibujar las combinaciones lineales adaptadas por simetría que sean apropiadas y el diagrama de orbitales moleculares para los enlaces σ de un complejo plano cuadrado. El grupo puntual es D_{4h}. Tenga en cuenta el pequeño traslapo de los ligantes con el orbital d_{z^2}. ¿Cuál es el efecto del enlace π?

19.4 Las figuras 19.9 y 19.10 muestran la relación existente entre los orbitales frontera de los complejos octaédricos y planos cuadrados. Construya diagramas similares para los complejos lineales dicoordinados.

19.5 Considere el complejo hexacoordinado ML_6 prismático trigonal con simetría D_{3h}. Utilice la tabla de caracteres D_{3h} para dividir los orbitales d del átomo metálico en conjuntos de tipo de simetría definida. Suponga que los ligantes forman el mismo ángulo relativo con el plano xy, como en un complejo tetraédrico.

19.6 Las especies de vanadio(IV) que tienen el grupo V=O poseen espectros completamente distintos. ¿Cuál es la configuración electrónica d del vanadio(IV)? Los más simétricos de dichos compuestos son los VOL_5, de simetría C_{4v}, con el átomo de oxígeno en el eje z. ¿Cuáles son las especies de simetría de los cinco orbitales d en los complejos VOL_5? ¿Cuántas bandas d-d cabe esperar en los espectros de estos complejos? En dichos complejos, una banda cercana a los 24 000 cm^{-1} muestra las progresiones vibracionales de la vibración V=O, involucrando con ello a un orbital que interviene en el enlace V=O. ¿De qué transición d-d se trata? (Consulte C.J. Ballhausen y H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 111.)

19.7 El compuesto $Ph_3Sn—Re(CO)_3(^tBu\text{-}DAB)$ (^tBu-DAB = $^tBu—N{=}H{=}N—^tBu$) tiene una banda de MLCT metal-diimina ligante como la transición de más baja energía en su espectro. La irradiación de esta banda genera un radical $Re(CO)_3(^tBu\text{-}DAB)$ como producto fotoquímico. El espectro de EPR muestra un considerable desdoblamiento hiperfino debido al ^{14}N y al ^1H. El radical se asigna como un complejo del radical aniónico DAB con Re(I). Explique el argumento. (Consulte D.J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **104**, 39.)

19.8 Las bandas MLCT se pueden reconocer por el hecho de que la energía es una función sensible de la polaridad del disolvente (debido a que el estado excitado es más polar que el estado basal). En la figura 19.33 se muestran dos diagramas de orbitales moleculares simplificados. En (a) se representa un caso en el que el nivel π del ligante es más alto que el orbital d del metal. En (b) el orbital d del metal y el nivel del ligante tienen la misma energía. ¿Cuál de las dos bandas MLCT debe ser más sensible al disolvente? Estos dos casos se han comprobado para el $[W(CO)_4(phen)]$ y para el $[W(CO)_4(^iPr\text{-}DAB)]$, donde DAB = 1,4-diaza-1,3-butadieno. (Consulte P.C. Servas, H.K. van Dijk, T.L. Snoeck, D.J. Stufkens y A. Oskam, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4494). Comente acerca del carácter CT de la transición como función del grado de retrodonación del átomo metálico.

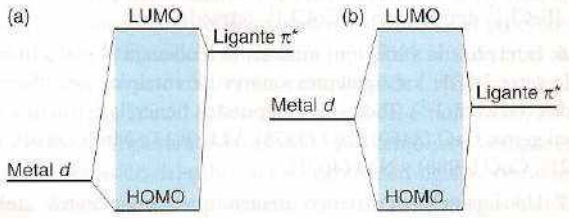


Figura 19.33 Representación de los orbitales que intervienen en las transiciones MLCT para los casos en que la energía del orbital π^* del ligante varía respecto a la energía del orbital d del metal. Véase el problema 19.8.

Química de coordinación: reacciones de los complejos

20

Ahora revisaremos las evidencias y los experimentos que se utilizan en el análisis de las trayectorias de reacción de los complejos metálicos para comprender con mayor profundidad sus mecanismos. Como el mecanismo rara vez se llega a conocer en forma definitiva, siempre debe tenerse en cuenta la naturaleza de la evidencia para un mecanismo a fin de reconocer que puede haber otras posibilidades compatibles con ella. En la primera parte de este capítulo estudiamos las reacciones de intercambio de ligantes y describimos cómo se clasifican los mecanismos de reacción. Consideramos las etapas por medio de las cuales tienen lugar las reacciones, así como los detalles de la formación del estado de transición. Estos conceptos se emplean después para describir los mecanismos de las reacciones redox de los complejos.

La química de coordinación no se limita solamente a los metales *d*. En el capítulo 19 abordamos exclusivamente a los metales *d*; en éste partiremos de la introducción a la química de coordinación expuesta en el capítulo 8 y la aplicaremos a los metales sin importar el bloque al que pertenezcan, no perdiendo de vista las características especiales que cada uno de ellos posee y que aquí señalaremos.

Reacciones de sustitución de ligantes

20.1 Consideraciones termodinámicas

20.2 Rapideces de sustitución de ligantes

20.3 Clasificación de los mecanismos

Sustitución de ligantes en complejos planos cuadrados

20.4 Nucleofilicidad del grupo entrante

20.5 Forma del estado de transición

Sustitución de ligantes en complejos octaédricos

20.6 Las leyes de rapidez y su interpretación

20.7 Activación de los complejos octaédricos

20.8 Hidrólisis básica

20.9 Estereoquímica

20.10 Reacciones de isomerización

Reacciones redox

20.11 Clasificación de las reacciones redox

20.12 Mecanismo de esfera interna

20.13 Mecanismo de esfera externa

Reacciones fotoquímicas

20.14 Reacciones prontas y retardadas

20.15 Reacciones *d-d* y de transferencia de carga

20.16 Transiciones en sistemas con enlaces metal-metal

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

Reacciones de sustitución de ligantes

La reacción fundamental que puede experimentar un complejo es la de **sustitución de ligantes**, una reacción en la cual una base de Lewis desplaza otra de un ácido de Lewis:

$$Y + M{-}X \rightarrow M{-}Y + X$$

Esta clase de reacción incluye las reacciones de formación de complejos, en las cuales el **grupo saliente**, la base X desplazada, es una molécula de disolvente y el **grupo entrante**, la base Y que desplaza, es algún otro ligante. Un ejemplo es el remplazo de un ligante acuo por un Cl^-:

$$[Co(OH_2)_6]^{2+}(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow [CoCl(OH_2)_5]^+(ac) + H_2O(l)$$

20.1 Consideraciones termodinámicas

Cuando se valoran reacciones químicas es necesario considerar tanto los aspectos termodinámicos como los cinéticos debido a que, si bien una reacción puede ser termodinámicamente viable, es posible que haya restricciones cinéticas.

(a) Constantes de formación

Puntos clave: Una constante de formación expresa la fuerza de un ligante en relación con la fuerza de las moléculas de disolvente (por lo general H_2O) como ligantes; una constante de formación por etapa es la constante de formación para cada reemplazo de disolvente individual en la síntesis del complejo, mientras que una constante de formación global es el producto de las constantes de formación de cada etapa.

Un ejemplo de **equilibrio de coordinación** es la reacción del Fe(III) con SCN^- para dar $[Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}$, un complejo rojo utilizado para detectar hierro(III) o el ion de tiocianato:[1]

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \rightleftharpoons [Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

[1] En expresiones para las constantes de equilibrio y ecuaciones de rapidez, omitiremos los corchetes que son parte de la fórmula química del complejo; los corchetes que permanecen denotan la concentración molar de una especie.

Tabla 20.1 Constantes de formación para la reacción $[M(H_2O)_n]^{m+} + L \rightleftharpoons [M(L)(OH_2)_{n-1}]^{m+} H_2O$

Ion	Ligante	K_f	log K_f	Ion	Ligante	K_f	log K_f
Mg^{2+}	NH_3	1.7	0.23	Pd^{2+}	Cl^-	1.25×10^5	6.1
Ca^{2+}	NH_3	0.64	−0.2	Na^+	SCN^-	1.2×10^4	4.08
Ni^{2+}	NH_3	525	2.72	Cr^{3+}	SCN^-	1.2×10^3	3.08
Cu^+	NH_3	8.50×10^5	5.93	Fe^{3+}	SCN^-	234	2.37
Cu^{2+}	NH_3	2.0×10^4	4.31	Co^{2+}	SCN^-	11.5	1.06
Hg^{2+}	NH_3	6.3×10^8	8.8	Fe^{2+}	piridina	5.13	0.71
Rb^+	Cl^-	0.17	−0.77	Zn^{2+}	piridina	8.91	0.95
Mg^{2+}	Cl^-	4.17	0.62	Cu^{2+}	piridina	331	2.52
Cr^{3+}	Cl^-	7.24	0.86	Ag^+	piridina	93	1.97
Co^{2+}	Cl^-	4.90	0.69				

$$K_f = \frac{[Fe(SCN)(OH_2)_5^{2+}]}{[Fe(OH_2)_6^{3+}][SCN^-]}$$

La constante de equilibrio K_f es la **constante de formación** del complejo. La concentración de disolvente (por lo general H_2O) no aparece debido a que se toma como constante en solución diluida y se absorbe en el valor numérico de K_f. El valor de K_f indica la fuerza de enlace del ligante en relación con el H_2O: si K_f es grande, el ligante entrante se unirá con mayor fuerza que el disolvente, H_2O; pero si K_f es pequeña, el ligante entrante se unirá más débilmente que el H_2O. Como los valores de K_f pueden variar en un amplio intervalo (tabla 20.1), a menudo se expresan como logaritmos, log K_f.

El análisis de las estabilidades es más complicado cuando puede remplazarse más de un ligante; por ejemplo, en la reacción de $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ para dar $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$,

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+}(ac) + 6\,NH_3(ac) \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l)$$

hay por lo menos seis etapas, incluso si se ignora la isomerización *cis-trans*. Para el caso general del complejo ML_n, para el cual la reacción global es $M + n\,L \rightarrow ML_n$, las **constantes de formación por etapa** son

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

y así sucesivamente, y en general

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \qquad K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Se deben considerar estas constantes por etapa cuando se pretende comprender las relaciones entre estructura y reactividad.

Si queremos calcular la concentración del producto final (el complejo ML_n) usaremos la constante de formación global, β_n:

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Como puede verificarse si multiplicamos las constantes individuales por etapa, la constante de formación global es el producto de las constantes por etapa:

$$\beta_n = K_{f1}K_{f2} \ldots K_{fn}$$

El inverso de cada K_f, la **constante de disociación**, K_d, también es útil en ocasiones y a menudo se le prefiere cuando hay interés en la concentración del ligante que se requiere para preparar

una cierta concentración del complejo:

$$ML \rightleftharpoons M + L \qquad K_{d1} = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{1}{K_{f1}}$$

Para una reacción 1:1 como la anterior, cuando la mitad del ion metálico está complejada y la mitad no, de modo que [M] = [ML], entonces $K_{d1} = [L]$. En la práctica, si inicialmente [L] >> [M], de modo que haya un cambio insignificante en la concentración de L cuando M se adicione y experimente complejación, K_d es la concentración de ligante requerida para obtener una complejación al 50%.

Como K_d tiene la misma forma que K_a para los ácidos, con L tomando el lugar de H^+, su uso facilita las comparaciones entre complejos metálicos y ácidos de Brønsted. Los valores de K_d y K_a pueden tabularse a la par si el protón es considerado simplemente como otro catión. Por ejemplo, puede estimarse que HF es el complejo formado entre el ácido de Lewis H^+ con la base de Lewis F^- desempeñando la función de un ligante.

(b) Tendencias en constantes de formación sucesivas

Puntos clave: Las constantes de formación por etapa suelen ubicarse en el orden $K_n > K_{n+1}$, como estadísticamente se espera; las desviaciones de este orden indican un cambio importante en la estructura.

La magnitud de la constante de formación es una reflexión directa del signo y la magnitud de la energía de formación de Gibbs (ya que $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_f$). Normalmente, se observa que las constantes de formación por etapa se hallan en el orden $K_{f1} > K_{f2} > \ldots > K_{fn}$. Esta tendencia general puede explicarse de una manera muy sencilla considerando la reducción en el número de moléculas de H_2O ligantes disponibles para el remplazo en la etapa de formación, como en

$$M(OH_2)_5L(ac) + L(ac) \rightarrow M(OH_2)_4L_2(ac) + H_2O(l)$$

comparada con

$$M(OH_2)_4L_2(ac) + L(ac) \rightarrow M(OH_2)_3L_3(ac) + H_2O(l)$$

La reducción en las constantes de formación por etapa refleja el factor de disminución estadística a medida que se remplazan los ligantes. Que esta simple explicación sea más o menos correcta se ilustra con los datos para los complejos sucesivos en la serie de $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ a $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (tabla 20.2). Se sabe que las entalpías de reacción para los seis pasos sucesivos varían en menos de 2 kJ mol^{-1}.

Una inversión en la relación $K_{fn} > K_{fn+1}$ suele indicar un cambio importante en la estructura electrónica del complejo a medida que se agregan más ligantes. Un ejemplo es la observación de que el complejo tris(dipiridin) de Fe(II), $[Fe(bipy)_3]^{2+}$, es pronunciadamente más estable comparado con el complejo bis, $[Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}$. Esta observación puede correlacionarse con el cambio de una configuración $t_{2g}^4 e_g^2$ de alto espín (campo bajo) en el complejo bis (nótese la presencia de ligantes H_2O de campo débil) a una configuración t_{2g}^6 bajo espín (campo alto) en el

Tabla 20.2 Constantes de formación de complejos aminados con Ni(II), $[Ni(NH_3)_n(OH_2)_{6-n}]^{2+}$

n	K_f	log K_f	K_n/K_{n-1} Experimental	Estadístico*
1	525	2.72		
2	148	2.17	0.28	0.42
3	45.7	1.66	0.31	0.53
4	13.2	1.12	0.29	0.56
5	4.7	0.63	0.35	0.53
6	1.1	0.03	0.2	0.42

* Basado en relaciones de números de ligantes disponibles por remplazo, con la entalpía de reacción asumida como constante.

complejo tris, con un considerable aumento en la energía de estabilización del campo de los ligantes.

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+}(ac) + bipy(ac) \rightleftharpoons [Fe(bipy)(OH_2)_4]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \quad \log K_{f1} + 4.2$$

$$[Fe(bipy)(OH_2)_4]^{2+}(ac) + bipy(ac) \rightleftharpoons [Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \quad \log K_{f2} = 3.7$$

$$[Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}(ac) + bipy(ac) \rightleftharpoons [Fe(bipy)_3]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \quad \log K_{f3} = 9.3$$

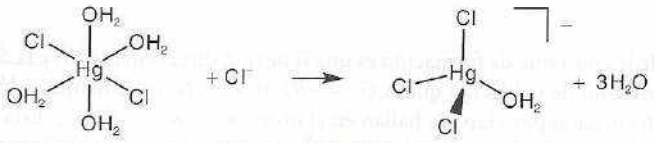
Un ejemplo contrastante son los complejos halogenados de Hg(II), donde K_{f3} es anormalmente baja comparada con K_{f2}:

$$[Hg(OH_2)_6]^{2+}(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons [HgCl(OH_2)_5]^+(ac) + H_2O(l) \quad \log K_{f1} = 6.74$$

$$[HgCl(OH_2)_5]^+(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons [HgCl_2(OH_2)_4](ac) + H_2O(l) \quad \log K_{f2} = 6.48$$

$$[HgCl_2(OH_2)_4](ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons [HgCl_3(OH_2)]^-(ac) + 3\,H_2O(l) \quad \log K_{f3} = 0.85$$

La reducción entre los valores segundo y tercero es demasiado grande como para explicarse de manera estadística, y sugiere un cambio importante en la naturaleza del complejo, como la posibilidad de que se presente una tetracoordinación:



Ejemplo 20.1 Reinterpretación de las constantes de formación sucesivas irregulares

Las constantes de formación sucesivas para complejos de cadmio con Br^- son $K_{f1} = 36.3$, $K_{f2} = 3.47$, $K_{f3} = 1.15$, $K_{f4} = 2.34$, Sugiere una explicación de por qué $K_{f4} > K_{f3}$.

Respuesta La anomalía sugiere un cambio estructural. Los complejos acuo suelen ser hexacoordinados, mientras que los complejos halo de los iones de M^{2+} por lo general son tetraédricos. La reacción del complejo con tres ligantes Br^- y el cuarto de éstos es

$$[CdBr_3(OH_2)_3]^-(ac) + Br^-(ac) \rightarrow [CdBr_4]^{2-}(ac) + 3\,H_2O(l)$$

Este paso se ve favorecido por la liberación de tres moléculas de H_2O del ambiente de la esfera de coordinación, relativamente restringida. El resultado es un incremento en K_f.

Autoevaluación 20.1 Un complejo de porfirina (P) tetracoordinado plano cuadrado de Fe(II) puede agregar dos ligantes (L) más en forma axial. El complejo $[FePL_2]$ es de espín bajo, mientras que el [FePL] es de espín alto. Explique el aumento de la segunda constante de formación respecto a la primera.

(c) El efecto quelato

Puntos clave: El efecto quelato es la mayor estabilidad que alcanza un complejo que contiene un ligante polidentado coordinado en comparación con un complejo que contiene el número equivalente de los ligantes monodentados análogos; es, por mucho, un efecto entrópico.

Cuando K_{f1} para la formación de un complejo con un ligante quelante bidentado, como la etilendiamina (en), se compara con el valor de β_2 para el complejo bis(amina) correspondiente, se encuentra que el primero suele ser más grande:

$$[Cd(OH_2)_6]^{2+}(ac) + en(ac) \rightleftharpoons [Cd(en)(OH_2)_4]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

$$\log K_{f1} = 5.84 \qquad \Delta_r H^\ominus = -29.4\ kJ\ mol^{-1} \qquad \Delta_r S^\ominus = +13.0\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

$$[Cd(OH_2)_6]^{2+}(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

$$\log \beta_2 = 4.95 \qquad \Delta_r H^\ominus = -29.8\ kJ\ mol^{-1} \qquad \Delta_r S^\ominus = -5.2\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

Aunque se forman dos enlaces Cd—N similares en cada caso, la formación del complejo que contiene el quelato está pronunciadamente más favorecida. Esta mayor estabilidad de los complejos quelados en comparación con sus análogos no quelados se llama **efecto quelato**.

Dicho efecto puede adscribirse principalmente a las diferencias en la entropía de reacción entre los complejos quelados y los no quelados en soluciones diluidas. La reacción de quelación da como resultado un aumento en el número de moléculas independientes en solución. En contraste, la reacción no quelante no produce un cambio neto (compárese las dos ecuaciones químicas anteriores). En consecuencia, el primero tiene la entropía de reacción más positiva y, por consiguiente, es el proceso más favorecido. Las entropías de reacción medidas en solución diluida apoyan esta interpretación.

La ventaja de entropía de la quelación se extiende más allá de los ligantes bidentados y se aplica, en principio, a cualquier ligante polidentado. De hecho, cuanto mayor es el número de sitios donadores del ligante multidentado, más grande es la ventaja entrópica de desplazar ligantes monodentados. El efecto quelato explica en parte la gran estabilidad de los complejos que contienen el ligante porfirina tetradentado y el ligante $edta^{4-}$ hexadentado.

El efecto quelato es de gran importancia práctica. La mayoría de los reactivos usados en las titulaciones complejométricas en química analítica son quelatos polidentados como $edta^{4-}$ y la mayoría de los sitios bioquímicos de unión para los metales son aquéllos donde intervienen ligantes quelantes. Una constante de formación tan alta como 10^{12} a 10^{25} por lo general es una señal de que el efecto quelato está en operación.

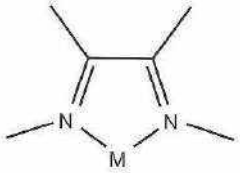
Además de la racionalización termodinámica para el efecto quelato descrito antes, hay un papel adicional en el efecto quelato para la cinética. Una vez que el grupo ligante de un ligante polidentado se une a un ion metálico, es más probable que sus otros grupos ligantes se unan, ya que ahora están limitados a permanecer en la proximidad del ion metálico; de esta manera, los complejos quelato también se ven cinéticamente favorecidos.

(d) Efectos estéricos y deslocalización electrónica

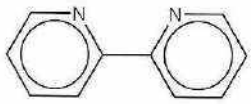
Punto clave: La estabilidad de los complejos quelato de los metales de que involucran ligantes de diimina es resultado del efecto quelato junto con la capacidad de los ligantes para actuar como aceptores π, así como donadores σ.

Los efectos estéricos tienen gran influencia en las constantes de formación y son muy importantes en la formación de quelatos debido a que la constitución del anillo puede ser geométricamente difícil. Los anillos de quelato con cinco miembros suelen ser muy estables, ya que sus ángulos de unión se acercan al ideal en el sentido de que no hay deformación del anillo. Los anillos de seis miembros son razonablemente estables y pueden verse favorecidos si su formación da como resultado deslocalización electrónica. Los anillos de quelato de tres, cuatro y siete miembros (e incluso mayores) sólo se encuentran rara vez, ya que normalmente provocan distorsiones, ángulos de unión e interacciones estéricas desfavorables.

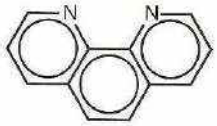
Los complejos que contienen ligantes quelantes con estructuras electrónicas delocalizadas pueden estabilizarse mediante efectos electrónicos, además de las ventajas de entropía de la quelación. Por ejemplo, los ligantes de diimina (**1**), como la dipiridina (**2**) y la fenantrolina (**3**), están constreñidos a formar anillos de cinco miembros con el átomo metálico. Es probable que la gran estabilidad de sus complejos con metales *d* sea resultado de su capacidad para actuar como aceptores π, así como donadores σ, y formar enlaces π mediante el traslapo de los orbitales metálicos *d* y los orbitales π^* vacíos de los anillos. Esta formación de enlaces se ve favorecida por la población electrónica en los orbitales t_{2g} del metal, lo cual permite que el átomo metálico actúe como un donador π y transfiera densidad electrónica a los anillos de los ligantes. Un ejemplo es el complejo $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (**4**). En algunos casos, el anillo de quelato que se forma puede tener un apreciable carácter aromático que lo estabiliza aún más.



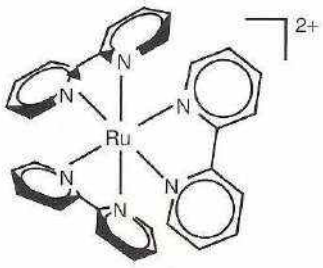
1



2 bipy



3 fen



4 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$

(e) La serie de Irving-Williams

Punto clave: La serie de Irving-Williams resume las estabilidades relativas de los complejos formados por iones de M^{2+}, y refleja una combinación de efectos electrostáticos y de estabilización por el campo de los ligantes.

La figura 20.1 muestra los valores de log K_f para los complejos de los iones M^{2+} de las serie 3*d*. La variación en las constantes de formación mostradas allí se resume por medio de la **serie de Irving-Williams:**

$$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

El orden es relativamente insensible a la elección de ligantes.

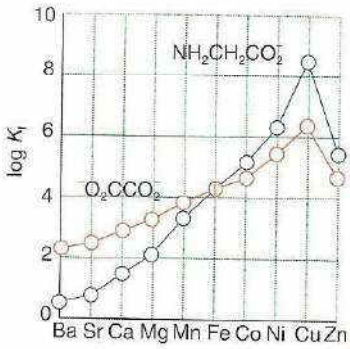


Figura 20.1 Variación de las constantes de formación para los iones de M^{2+} de la serie de Irving-Williams.

En general, el aumento en la estabilidad se correlaciona con el radio iónico, lo cual sugiere que la serie de Irving-Williams refleja efectos electrostáticos; sin embargo, más allá de Mn^{2+} hay un agudo incremento en el valor de K_f para d^6 Fe(II), d^7 Co(II), d^8 Ni(II) y d^9 Cu(II), con ligantes de campo alto. Estos iones experimentan una estabilización adicional que es proporcional a las energías de estabilización de campo de los ligantes (tabla 19.2). Hay una excepción importante: la estabilidad de los complejos de Cu(II) es mayor que la de los complejos de Ni(II) aun cuando el Cu(II) posee un electrón e_g antienlazante adicional. Esta anomalía es consecuencia de la influencia estabilizadora del efecto Jahn-Teller (sección 19.1h), que da como resultado una unión fuerte de cuatro de los ligantes en el plano del complejo de Cu(II) tetragonalmente distorsionado, y esta estabilización aumenta el valor de K_f.

20.2 Rapideces de sustitución de ligantes

Puntos clave: Las rapideces de las reacciones de sustitución comprenden un amplio intervalo y se correlacionan con las estructuras de los complejos; los complejos que reaccionan con rapidez se denominan *lábiles* y los que reaccionan con lentitud se llaman *inertes* o *no lábiles*.

En la química de coordinación, las rapideces de reacción son tan importantes como los equilibrios. Los numerosos isómeros de los complejos aminados de Co(III) y Pt(II), que fueron tan importantes para el desarrollo del tema que ahora se aborda, no habrían podido ser aislados si las sustituciones de los ligantes y la interconversión de los isómeros fueran rápidas. Pero ¿qué determina que un complejo sobreviva por largos periodos mientras que otro experimenta una reacción rápida?

La rapidez a la cual un complejo se convierte en otro está dictada por la altura de la barrera de la energía de activación que se encuentra entre ellos. Los complejos termodinámicamente inestables que sobreviven por largos periodos (por convención, al menos un minuto) suelen llamarse *inertes*, aunque la denominación **no lábiles** es más apropiada y es el término que utilizaremos. Los complejos que experimentan un equilibrio más rápido se llaman **lábiles**. Un ejemplo de cada tipo es el complejo lábil $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, que tiene una vida media del orden de milisegundos antes de que el H_2O sea remplazado por una base más fuerte, y el complejo no lábil $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$, en la cual el H_2O sobrevive durante varios minutos como ligante antes de ser remplazado por una base más fuerte.

En la figura 20.2 se muestran los tiempos de vida característicos de los complejos de iones metálicos acuo. Vemos una variación en los tiempos de vida que comprenden desde alrededor de 1 ns, que es aproximadamente el tiempo que le toma a una molécula difundirse un diámetro molecular en solución, hasta el otro extremo de la escala, en donde los tiempos de vida se miden en años. De cualquier manera, la ilustración no muestra los tiempos más largos que podrían considerarse, los cuales son comparables con los de las eras geológicas.

Más adelante en esta sección examinaremos con mayor detalle la labilidad de los complejos, cuando analicemos el mecanismo de las reacciones; no obstante, en este momento podemos hacer dos grandes generalizaciones. La primera es que los complejos metálicos que no tienen un factor de estabilidad extra (como por ejemplo, la energía de estabilización del campo de los ligantes y los efectos quelato) se encuentran entre los más lábiles. Cualquier estabilidad adicional para un complejo da como resultado un aumento en la energía de activación para una reacción de remplazo de ligantes y, en consecuencia, reduce su labilidad. Una segunda generalización es que los iones muy pequeños a menudo son menos lábiles debido a que tienen mayores fuerzas

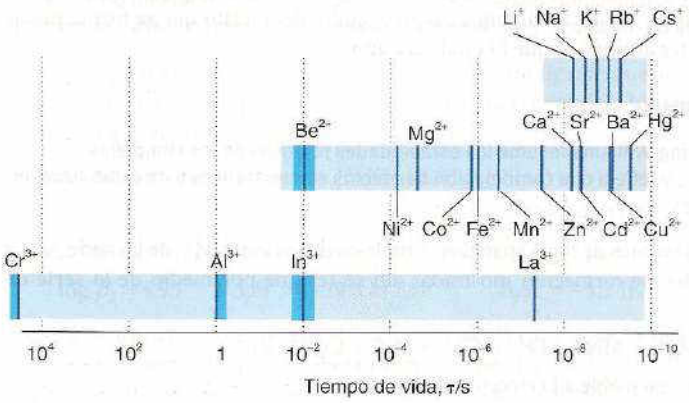


Figura 20.2 Tiempos de vida característicos para el intercambio de moléculas de agua en complejos acuo.

Tabla 20.3 Escalas de tiempo representativas de procesos químicos y físicos

Escala de tiempo*	Proceso	Ejemplo
10^8 s	Intercambio de ligantes (complejo inerte)	$[Cr(OH_2)_6]^{3+} - H_2O$ (*c.* 32 años)
60 s	Intercambio de ligantes (complejo no lábil)	$[V(OH_2)_6]^{3+} - H_2O$ (50 s)
1 ms	Intercambio de ligantes (complejo lábil)	$[Pt(OH_2)_4]^{2+} - H_2O$ (0.4 ms)
1 μs	Transferencia de carga de intervalencia	$(H_3N)_5Ru^{II}$—pirazina—$Ru^{III}(NH_3)_5$ (0.5 μs)
1 ns	Intercambio de ligantes (complejo lábil)	$[Ni(OH_2)_5(py)]^{2+} - H_2O$ (1 ns)
10 ps	Asociación de ligantes	$Cr(CO)_5 + THF$ (10 ps)
1 ps	Tiempo de rotación en un líquido	CH_3CN (1 ps)
1 fs	Vibración molecular	Sn—Cl alargamiento (300 fs)

* Tiempo aproximado a temperatura ambiente.

de enlace M—L, y desde el punto de vista estérico es muy difícil que los ligantes entrantes se aproximen demasiado al átomo metálico.

Otras generalizaciones son las siguientes:

1 Todos los complejos de los iones del bloque *s* excepto los más pequeños (Be^{2+} y Mg^{2+}) son muy lábiles.

2 Los complejos de iones M(III) del bloque *f* son muy lábiles.

3 Los complejos de los iones d^{10} (Zn^{2+}, Cd^{2+} y Hg^{2+}) normalmente son muy lábiles.

4 A través de la serie 3*d*, los complejos de los iones M(II) del bloque *d* suelen ser moderadamente lábiles, con los complejos distorsionados de Cu(II) entre los más lábiles.

5 Los complejos de iones de M(III) son claramente menos lábiles que los iones de M(II).

6 Los complejos metálicos *d* con configuraciones d^3 y d^6 de bajo espín (por ejemplo Cr(III), Fe(II) y Co(III)) por lo general son no lábiles, ya que tienen energías de estabilización del campo de los ligantes grandes. Los complejos quelato con la misma configuración, como $[Fe(phen)_3]^{2+}$, son particularmente inertes.

7 La no labilidad es común entre los complejos de las series 4*d* y 5*d*, lo cual refleja la elevada estabilización debida al campo de los ligantes y a la fuerza del enlace metal-ligante.

En la tabla 20.3 se ilustra el intervalo de escalas de tiempo para un sinnúmero de reacciones.

Las identidades de los ligantes también afectan las rapideces de las reacciones. La identidad del ligante entrante tiene el máximo efecto y las constantes de equilibrio de las reacciones de desplazamiento pueden utilizarse para jerarquizar ligantes de acuerdo con su fuerza como bases de Lewis; sin embargo, puede encontrarse un orden diferente si las bases se ubican según las rapideces a las cuales desplazan un ligante desde el ion metálico central. En consecuencia, por consideraciones cinéticas, remplazaremos el concepto de equilibrio de basicidad por el concepto cinético de **nucleofilicidad**, la rapidez de ataque sobre un complejo por una base de Lewis en relación con la rapidez de ataque por una base de Lewis de referencia. El cambio de las consideraciones de equilibrio a las cinéticas es enfatizado al denominar **sustitución nucleofílica** al desplazamiento de los ligantes.

Los ligantes que no operan como grupos entrantes o salientes en un complejo pueden desempeñar un papel significativo en el control de las rapideces de las reacciones y se conocen como **ligantes espectadores**. Por ejemplo, en el caso de los complejos planos cuadrados, se observa que el ligante *trans* al grupo X saliente tiene un efecto considerable en la rapidez de sustitución de X por el grupo Y entrante.

20.3 Clasificación de los mecanismos

El **mecanismo** de una reacción es la secuencia de pasos elementales mediante los cuales tiene lugar la reacción. Una vez que el mecanismo ha sido elucidado, la atención se vuelve hacia los

detalles del proceso de activación del paso determinante de la rapidez.[2] En algunos casos, el mecanismo global no está totalmente resuelto y la única información disponible es este paso determinante de la reacción.

(a) Asociación, disociación e intercambio

Puntos clave: El mecanismo de una reacción de sustitución nucleofílica es la secuencia de pasos elementales por medio de los cuales tiene lugar la reacción; se clasifica como asociativo, disociativo o de intercambio; un mecanismo asociativo se distingue de un mecanismo de intercambio si se demuestra que el intermediario tiene una vida relativamente prolongada.

La primera etapa del análisis cinético de una reacción consiste en estudiar cómo se modifica su rapidez a medida que se cambian las concentraciones de reactivos. Este tipo de investigación busca identificar las **leyes de rapidez**, las ecuaciones diferenciales que rigen la rapidez del cambio de concentración de reactivos y productos. Por ejemplo, la observación de que la rapidez de formación del $[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ a partir de $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ es proporcional a la concentración tanto de NH_3 como de $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ implica que la reacción es de primer orden en cada uno de los dos reactivos y que la ley de rapidez global es:[3]

$$\text{rapidez} = k[Ni(OH_2)_6^{2+}][NH_3] \qquad (20.1)$$

En esquemas de reacción simple, el paso elemental más lento de la reacción domina la rapidez de la reacción global y la ley de rapidez global, y se le denomina **paso determinante de la reacción** o **de la rapidez**; sin embargo, en general todos los pasos de la reacción pueden contribuir a la ley de rapidez y afectarla. Por consiguiente, en conjunto con los estudios estereoquímicos e isotópicos, la determinación de la ley de rapidez son la ruta para la elucidación del mecanismo de una reacción.

Se han definido tres clases principales de mecanismos de reacción. Un **mecanismo disociativo**, denotado como *D*, es una secuencia de reacciones en la cual se forma un intermediario de número de coordinación reducido ante la partida del grupo saliente:

$$ML_nX \rightarrow ML_n + X$$
$$ML_n + Y \rightarrow ML_nY$$

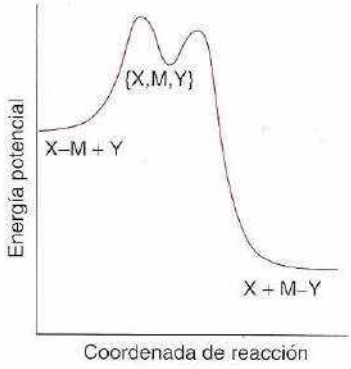


Figura 20.3 Forma típica del perfil de reacción de una reacción con un mecanismo disociativo.

Aquí ML_n (el átomo metálico y cualesquier ligantes espectadores) es un intermediario verdadero que puede, en principio, ser detectado (o incluso aislado). Por ejemplo, la sustitución de hexacarboniltungsteno por fosfina tiene lugar por condicto de la disociación de CO del complejo

$$W(CO)_6 \rightarrow W(CO)_5 + CO$$

seguido de la coordinación de fosfina:

$$W(CO)_5 + PPh_3 \rightarrow W(CO)_5\,PPh_3$$

En las condiciones en que esta reacción suele llevarse a cabo en el laboratorio, el intermediario $W(CO)_5$ puede capturarse con rapidez por el disolvente, como tetrahidrofurano, para formar $[W(CO)_5(thf)]$; a su vez, este complejo es convertido en el producto con fosfina, presumiblemente mediante un segundo proceso disociativo. En la figura 20.3 se muestra la forma típica del perfil de reacción.

El **mecanismo asociativo**, denotado como *A*, involucra un paso en el cual se forma un intermediario con un número de coordinación más elevado que el complejo original:

$$ML_nX + Y \rightarrow ML_nXY$$
$$ML_nXY \rightarrow ML_nY + X$$

Una vez más, puede detectarse el intermediario ML_nXY, por lo menos en principio. Este mecanismo juega un papel en muchas reacciones de complejos d^8 de Pt(II), Pd(II), Ni(II) e Ir(I). Un ejemplo específico es el intercambio de $^{14}CN^-$ con los ligantes en el complejo plano cuadrado $[Ni(CN)_4]^{2-}$. El primer paso es la coordinación de un ligante al complejo

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + {}^{14}CN^- \rightarrow [Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-}$$

De manera subsecuente, se expulsa un ligante:

$$[Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-} \rightarrow [Ni(CN)_3({}^{14}CN)]^{2-} + CN^-$$

[2] Este último se denomina en ocasiones *mecanismo íntimo* de la reacción.

[3] Recuérdese que en las ecuaciones de rapidez, como en las expresiones para las constantes de equilibrio, omitimos los corchetes que son parte de la fórmula química del complejo; los corchetes que permanecen denotan concentraciones molares.

La radiactividad del carbono-14 proporciona un medio para monitorear esta reacción y se ha detectado y aislado al intermediario $[Ni(CN)_5]^{3-}$. La forma típica del perfil de reacción es similar a la del mecanismo disociativo y se muestra en la figura 20.4.

El **mecanismo de intercambio**, denotado como *I*, se efectúa en un paso:

$$ML_nX + Y \rightarrow X \cdots ML_n \cdots Y \rightarrow ML_nY + X$$

Los grupos entrante y saliente se intercambian en un solo paso mediante la formación de un estado de transición[4] pero no de un intermediario verdadero. El mecanismo de intercambio es común para muchas reacciones de complejos hexacoordinados. La forma típica del perfil de reacción se muestra en la figura 20.5.

La distinción entre los mecanismos *A* e *I* depende de si el intermediario persiste lo suficiente para ser detectado. Un tipo de evidencia es el aislamiento de un intermediario en otra reacción relacionada o en condiciones diferentes. Si un argumento por extrapolación a las condiciones de reacción reales sugiere que podría existir un intermediario de vida moderadamente prolongada durante la reacción en cuestión, la ruta *A* será la indicada. Por ejemplo, la síntesis del primer complejo de Pt(II) dipiramidal trigonal, $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$, indica que es posible la existencia de un complejo de platino pentacoordinado en las reacciones de sustitución de aminocomplejos de Pt(II) planos cuadrados. De manera similar, el hecho de que el $[Ni(CN)_5]^{3-}$ se observe espectroscópicamente en solución y que se haya aislado en el estado cristalino apoya la visión de que está involucrado en el proceso donde el CN^- se intercambia con el ion plano cuadrado tetracianoniquelato(II).

Una segunda indicación de la persistencia de un intermediario es la observación de un cambio estereoquímico, lo cual implica que el intermediario ha vivido lo suficiente como para experimentar una transposición. La isomerización *cis* a *trans* se observa en las reacciones de sustitución de ciertos fosfinocomplejos de Pt(II) planos cuadrados, lo que contrasta con la retención de la configuración usualmente observada. Esta diferencia implica que el intermediario dipiramidal trigonal existe lo suficiente como para que se lleve a cabo un intercambio entre las posiciones de ligantes axiales y ecuatoriales.

La detección espectroscópica directa del intermediario y, por tanto, una indicación de que quien opera es *A* más que *I*, será posible si se acumula una cantidad suficiente; sin embargo, tal evidencia directa requiere un intermediario inusualmente estable que además posea características espectroscópicas favorables.

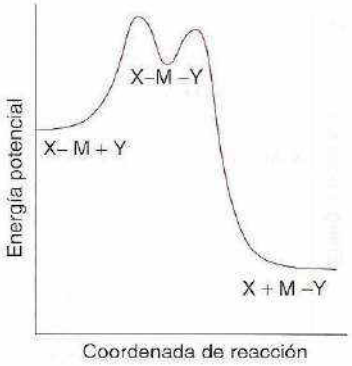


Figura 20.4 Forma típica del perfil de una reacción con un mecanismo asociativo.

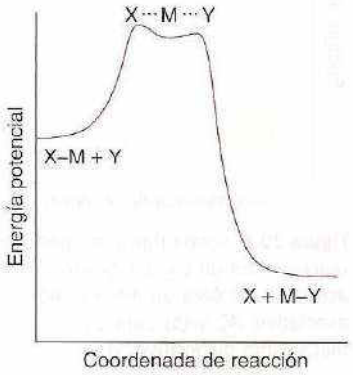


Figura 20.5 Forma típica del perfil de una reacción con un mecanismo de intercambio.

(b) Paso determinante de la reacción

Punto clave: El paso determinante de la reacción se clasifica como asociativo o disociativo de acuerdo con la dependencia de su rapidez sobre la identidad del grupo entrante.

Ahora considérese el paso determinante de una reacción y los detalles de su formación. El paso se llama **asociativo** y se denota como *a* si su rapidez depende en gran medida de la identidad del grupo entrante. Algunos ejemplos lo son las reacciones de los complejos planos cuadrados d^8 de Pt(II), Pd(II) y Au(III), incluyendo

$$[PtCl(dien)]^+(ac) + I^-(ac) \rightarrow [PtI(dien)]^+(ac) + Cl^-(ac)$$

donde dien es dietilentriamina ($NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$). Por ejemplo, se encuentra que el uso de I^- en vez de Br^- reduce la constante de rapidez en un orden de magnitud. Observaciones experimentales sobre las reacciones de sustitución de complejos planos cuadrados sustentan la perspectiva de que el paso determinante es asociativo.

La fuerte dependencia sobre el grupo Y entrante en un paso determinante asociativo indica que el estado de transición debe involucrar un enlace significativo con Y. Una reacción con un mecanismo asociativo (*A*) estará asociativamente activada (*a*) si la unión de Y con reactivo ML_nX inicial es el paso determinante de la reacción; tal reacción se designa como A_a; en este caso, el intermediario ML_nXY no sería detectado. Una reacción con un mecanismo disociativo (*D*) estará asociativamente activada (*a*) si la unión de Y con el intermediario ML_n es el paso determinante de la reacción; tal reacción se designa como D_a. Un mecanismo de intercambio (*I*) estará asociativamente activado si la rapidez de formación del estado de transición depende de la rapidez con la que se forma el nuevo enlace Y···M. En la figura 20.6 se muestran los perfiles de reacción para los mecanismos *A* y *D* asociativamente activados. Para que estas reacciones

[4] En este texto no distinguiremos entre los términos *estado de transición* y *complejo activado*.

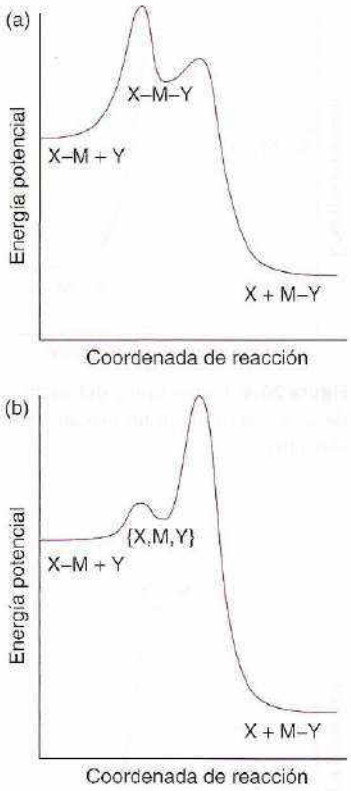


Figura 20.6 Forma típica del perfil de reacción con un paso asociativamente activado: (a) para un mecanismo asociativo, A_a, y (b) para un mecanismo disociativo, D_a.

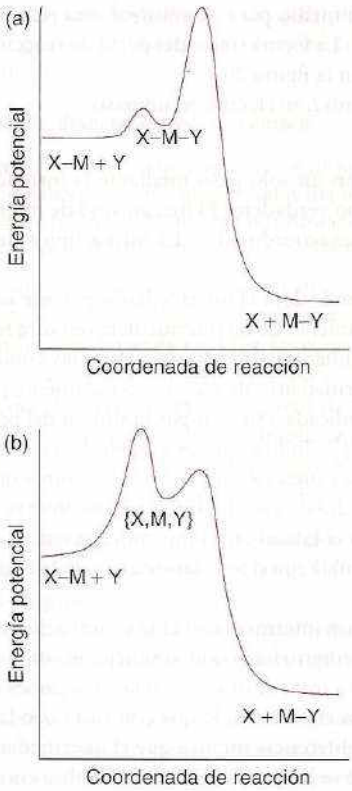


Figura 20.7 Forma típica del perfil de reacción con un paso disociativamente activado: (a) para un mecanismo asociativo, A_d, y (b) para un mecanismo disociativo, D_d.

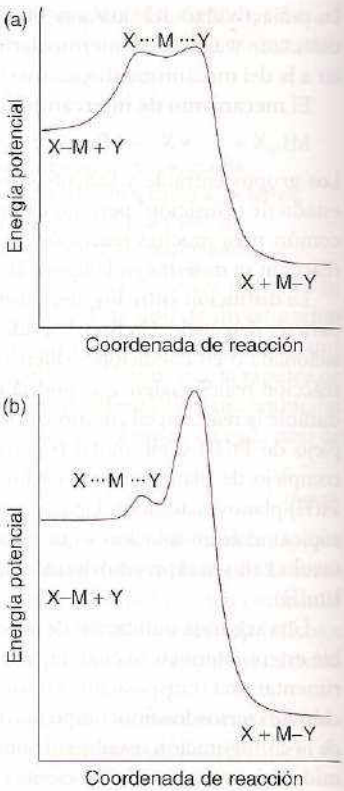


Figura 20.8 Forma típica del perfil de reacción con un mecanismo de intercambio: (a) asociativamente activado, I_a, y (b) disociativamente activado, I_d.

procedan, es necesario haber establecido una población de un complejo de encuentro X-M,Y en una etapa de preequilibrio.

El paso determinante se llama **disociativo** y se denotará como *d* si su rapidez es independiente de la identidad de Y. Esta categoría comprende algunos de los ejemplos clásicos de sustitución de ligantes en complejos metálicos *d* octaédricos, incluido

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+}(ac) + NH_3(ac) \rightarrow [Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

Se encuentra que el remplazo de NH_3 por piridina en esta reacción modifica la rapidez, al menos por un pequeño porcentaje.

La dependencia débil en Y de un proceso disociativamente activado indica que la rapidez de formación del estado de transición está determinada, en gran medida, por la rapidez a la cual puede romperse el enlace del grupo saliente X. Una reacción con un mecanismo asociativo (*A*) estará disociativamente activada (*d*) siempre y cuando la pérdida de X del intermediario YML_nX sea el paso determinante; tal reacción se designa como A_d. Una reacción con un mecanismo disociativo (*D*) estará disociativamente activada (*d*) si la pérdida inicial de X del reactivo ML_nX es el paso determinante; tal reacción se designa como D_d. En este caso, no se detectaría el intermediario ML_n. En la figura 20.7 se muestran los perfiles de reacción para los mecanismos disociativamente activados *A* y *D*.

Una reacción que posee un mecanismo de intercambio (*I*) puede estar asociativa o disociativamente activada y se designa como I_a o como I_d, respectivamente. En un mecanismo de I_a, la rapidez de reacción depende de la rapidez a la cual se forme el enlace M···Y, mientras que en una reacción I_d la rapidez de reacción depende de la rapidez a la cual se rompa el enlace M···X (figura 20.8).

Sustitución de ligantes en complejos planos cuadrados

El mecanismo de intercambio de ligantes en complejos de platino planos cuadrados se ha estudiado en profundidad, debido sobre todo a que las reacciones ocurren en una escala de tiempo que es muy adecuada para estudiar. Podría esperarse un mecanismo asociativo de intercambio de ligantes porque los complejos planos cuadrados estéricamente se encuentran despoblados —puede considerárseles complejos octaédricos con dos ligantes menos—, pero rara vez esto es así de simple. La elucidación del mecanismo de la sustitución de complejos planos cuadrados se complica a menudo por la presencia de rutas alternativas. Por ejemplo, si una reacción como

$$[PtCl(dien)]^+(ac) + I^-(ac) \rightarrow [PtI(dien)]^+(ac) + Cl^-(ac)$$

es de primer orden en el complejo y es independiente de la concentración de I^-, la rapidez de reacción será igual a $k_1[PtCl(dien)^+]$. Sin embargo, si hay una ruta en la cual la ley de rapidez sea de segundo orden global, de primer orden en el complejo y de primer orden en el grupo entrante, la rapidez estará dada por $k_2[PtCl(dien)^+][I^-]$. Si ambas rutas de reacción ocurren con rapideces comparables, la ley de rapidez tendrá la forma

$$\text{rapidez} = (k_1 + k_2[I^-])[PtCl(dien)^+] \tag{20.2}$$

Una reacción como ésta suele estudiarse en las condiciones en las que $[I^-] >> [\text{complejo}]$, de modo que $[I^-]$ no cambia de manera significativa durante la reacción. Esto simplifica el tratamiento de los datos, ya que $k_1 + k_2[I^-]$ es efectivamente constante y la ley de rapidez ahora es de seudoprimer orden:

$$\text{rapidez} = k_{obs}[PtCl(dien)^+] \qquad k_{obs} = k_1 + k_2[I^-] \tag{20.3}$$

Una gráfica de la constante de rapidez de seudoprimer orden contra $[I^-]$ da k_2 como la pendiente y k_1 como la ordenada al origen.

En las siguientes secciones examinaremos los factores que afectan la reacción de segundo orden y luego consideraremos el proceso de primer orden.

20.4 Nucleofilicidad del grupo entrante

Puntos clave: La nucleofilicidad de un grupo entrante se expresa en términos del parámetro de nucleofilicidad definido en términos de las reacciones de sustitución de un complejo de platino plano cuadrado; la sensibilidad de otros complejos de platino a cambios en el grupo entrante se expresa en términos del factor de discriminación nucleofílica.

Daremos inicio a la discusión considerando la variación de la rapidez de reacción conforme el grupo Y entrante se varía. La reactividad de Y (por ejemplo, I^- en la reacción anterior) puede expresarse en términos del **parámetro nucleofílico**, n_{Pt}:

$$n_{Pt} = \log \frac{k_2(Y)}{k_2^\circ} \tag{20.4}$$

donde $k_2(Y)$ es la constante de rapidez de segundo orden para la reacción

$$trans\text{-}[PtCl_2(py)_2] + Y \rightarrow trans\text{-}[PtClY(py)_2]^+ + Cl^-$$

y k_2° es la constante de rapidez para la misma reacción con metanol como nucleófilo de referencia. El grupo entrante será altamente nucleofílico o tendrá una alta nucleofilicidad si n_{Pt} es grande.

La tabla 20.4 da algunos valores de n_{Pt}. Una característica a destacar de los datos es que, si bien los grupos entrantes en la tabla son bastante sencillos, las constantes de rapidez abarcan casi nueve órdenes de magnitud. Otra característica es que la nucleofilicidad del grupo entrante hacia el Pt parece correlacionarse con una basicidad de Lewis blanda, con $Cl^- < I^-$, O < S y $NH_3 < PR_3$.

El parámetro de nucleofilicidad se define en términos de las rapideces de reacción de un complejo de platino específico. Cuando el complejo se varía, las rapideces de reacción exhiben un intervalo de distintas sensibilidades hacia los cambios en el grupo entrante. Para expresar esta gama de sensibilidades, reacomodamos la ecuación 20.4 en

$$\log k_2(Y) = n_{Pt}(Y) + C \tag{20.5}$$

Tabla 20.4 Selección de valores de n_{Pt} para una serie de nucleófilos

Nucleófilo	Átomo donador	n_{Pt}
Cl^-	Cl	3.04
I^-	I	5.42
CN^-	C	7.00
CH_3OH	O	0
C_6H_5SH	S	4.15
NH_3	N	3.06
$(C_6H_5)_3P$	P	8.79

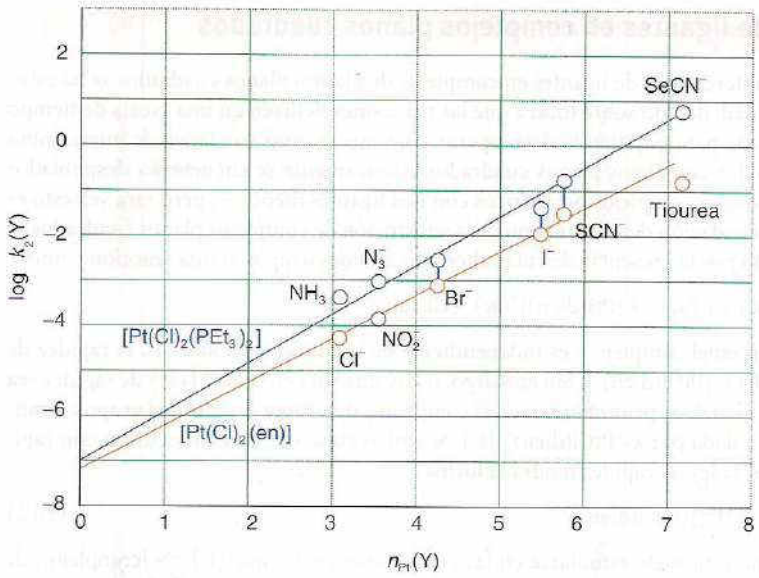


Figura 20.9 La pendiente de la línea recta obtenida al graficar log k_2(Y) contra el parámetro de nucleofilicidad n_{Pt}(Y) para una serie de ligantes es una medida de la sensibilidad del complejo a la nucleofilicidad del grupo entrante.

donde $C = \log k_2^\circ$. Ahora considérense las reacciones de sustitución análogas para el complejo general $[PtL_3X]$:

$$[PtL_3X] + Y \rightarrow [PtL_3Y] + X$$

Las rapideces relativas de esas reacciones pueden expresarse en términos del mismo parámetro de nucleofilicidad n_{Pt} siempre y cuando remplacemos la ecuación 20.5 por

$$\log k_2\,(Y) = Sn_{Pt}(Y) + C \qquad (20.6)$$

El parámetro S, que caracteriza la sensibilidad de la constante de rapidez al parámetro de nucleofilicidad, se llama **factor de discriminación nucleofílica**. Vemos que la línea recta obtenida al graficar log k_2(Y) contra n_{Pt} para reacciones de Y con *trans*-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$ está más inclinada que para las reacciones con *cis*-$[PtCl_2(en)]$ (figura 20.9). Por lo tanto, S es más grande para la primera reacción, lo cual indica que la rapidez de la reacción es más sensible a los cambios en la nucleofilicidad del grupo entrante.

Tabla 20.5 Factores de discriminación nucleofílica

	S
trans-$[PtCl_2(PEt_3)_2]$	1.43
trans-$[PtCl_2(py)_2]$	1.00
$[PtCl_2(en)]$	0.64
trans-$[PtCl(dien)]^+$	0.65

En la tabla 20.5 se presentan algunos valores de S. Nótese que S está cerca de 1 en todos los casos, de manera que todos los complejos son muy sensibles a n_{Pt}. Esta sensibilidad es lo que se espera para reacciones asociativamente activadas. Otro rasgo por destacar es que los valores más grandes de S se encuentran para complejos de platino con ligantes que como bases son más blandas.

Ejemplo 20.2 Uso del parámetro de nucleofilicidad

La constante de rapidez de segundo orden para la reacción de I^- con *trans*-$[PtCl(CH_3)(PEt_3)_2]$ en metanol a 30° C es de 40 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. La reacción correspondiente con N_3^- tiene $k_2 = 7.0\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Estime S y C para la reacción dados los valores n_{Pt} de 5.42 y 3.58, respectivamente, para los dos nucleófilos.

Respuesta Al sustituir los dos valores de n_{Pt} en la ecuación 20.6 se tiene

$$1.60 = 5.42S + C \quad \text{(para } I^-\text{)}$$
$$0.85 = 3.58S + C \quad \text{(para } N_3^-\text{)}$$

La solución de estas dos ecuaciones simultáneas da $S = 0.41$ y $C = -0.61$. El valor de S es muy pequeño y muestra que la discriminación entre diferentes nucleófilos para este complejo no es grande. Esta falta de sensibilidad está relacionada con un valor considerable para C, que corresponde con una constante de rapidez grande y, por consiguiente, con un complejo que es reactivo. Es común encontrar que la alta reactividad está relacionada con una baja selectividad.

Autoevaluación 20.2 Calcule la constante de rapidez de segundo orden para la reacción del mismo complejo con NO_2^- para la cual $n_{Pt} = 3.22$.

20.5 Forma del estado de transición

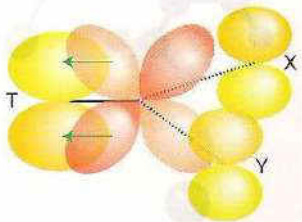
Estudios minuciosos de la variación de las rapideces de reacción de los complejos planos cuadrados por cambios en la composición del complejo reactante y de las condiciones de reacción permiten inferir la forma general del estado de transición; también confirman que la sustitución casi invariablemente tiene un paso determinante de la reacción asociativo; en consecuencia, rara vez se detectan los intermediarios.

(a) El efecto *trans*

Punto clave: Un ligante donador σ o un ligante aceptor π fuerte acelera en forma considerable la sustitución de un ligante que se encuentra en disposición *trans*.

Los ligantes espectadores T que son *trans* al grupo saliente en complejos planos cuadrados influyen en la rapidez de la sustitución. Este fenómeno se llama **efecto *trans***. Por lo general, se acepta que el efecto *trans* surge de dos influencias separadas: una emerge en el estado basal y la otra en el estado de transición.

La **influencia *trans*** es el grado al cual el ligante T debilita al enlace *trans* a él en el estado basal del complejo. Dicha influencia se correlaciona con la capacidad donadora σ del ligante T debido a que, en términos generales, un ligante *trans* a otro usa los mismos orbitales del metal para enlazarse. Así, si un ligante es un donador σ fuerte, el ligante *trans* a él no podrá donar en la misma medida los electrones al metal y, en consecuencia, tendrá una interacción más débil con éste. La influencia *trans* se evalúa en forma cuantitativa al medir las distancias de enlace, las frecuencias de alargamiento en IR y las constantes de acoplamiento metal-ligante en RMN (sección 6.5c). El **efecto del estado de transición** se correlaciona con la capacidad aceptora π que tenga el ligante. Se piensa que su origen es el aumento en la densidad electrónica en el átomo metálico que surge debido al ligante entrante: cualquier ligante que pueda aceptar esta densidad electrónica y disiparla estabilizará el estado de transición (5). El efecto *trans* es la combinación de ambos efectos, y debe destacarse que los mismos factores contribuyen a un desdoblamiento pronunciado del campo de los ligantes. Los efectos *trans* se listan en la tabla 20.6 y siguen el orden:



5

Para un donador σ T: $OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^-, CH_3^- < I^- < SCN^- < PR_3, H^-$

Para un aceptor π T: $Br^- < I^- < NCS^- < NO_2^- < CN^- < CO, C_2H_4$

Tabla 20.6 Efecto del ligante *trans* en reacciones del $[PtCl(PEt_3)_2L]$

L	k_1/s^{-1}	$k_2/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$
CH_3^-	1.7×10^{-4}	6.7×10^{-2}
$C_6H_5^-$	3.3×10^{-5}	1.6×10^{-2}
Cl^-	1.0×10^{-6}	4.0×10^{-4}
H^-	1.8×10^{-2}	4.2
PEt_3	1.7×10^{-2}	3.8

Ejemplo 20.3 Uso del efecto *trans* con fines sintéticos

Use la serie del efecto *trans* para sugerir rutas sintéticas para preparar *cis*- y *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ a partir de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ y $[PtCl_4]^{2-}$

Respuesta La reacción de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ con HCl genera $[PtCl(NH_3)_3]^+$. Como el efecto *trans* del Cl^- es mayor que el del NH_3, las reacciones de sustitución tendrán verificativo preferencialmente *trans* al Cl^-, y la acción adicional del HCl generará *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$:

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + Cl^- \rightarrow [PtCl(NH_3)_3]^+ \rightarrow \textit{trans}\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2]$$

Cuando el complejo de partida es $[PtCl_4]^{2-}$, la reacción con NH_3 da primero $[PtCl_3(NH_3)]^-$. Un segundo paso debe sustituir uno de los dos ligantes Cl^- mutuamente *trans* con NH_3 para dar *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

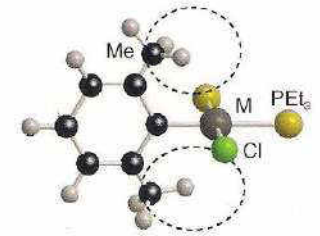
$$[PtCl_4]^{2-} + NH_3 \rightarrow [PtCl_3(NH_3)]^- \rightarrow \textit{cis}\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2]$$

Autoevaluación 20.3 Dados los reactivos PPh_3, NH_3 y $[PtCl_4]^{2-}$, proponga una ruta eficiente para sintetizar *cis*- y *trans*-$[PtCl_2(NH_3)(PPh_3)]$.

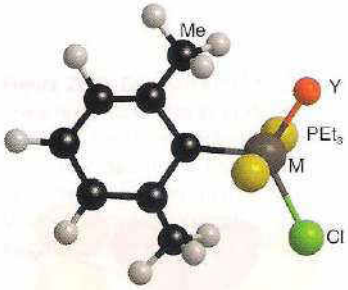
(b) Efectos estéricos

Punto clave: El impedimento estérico en el centro de reacción suele inhibir las reacciones asociativas y facilita las reacciones disociativas.

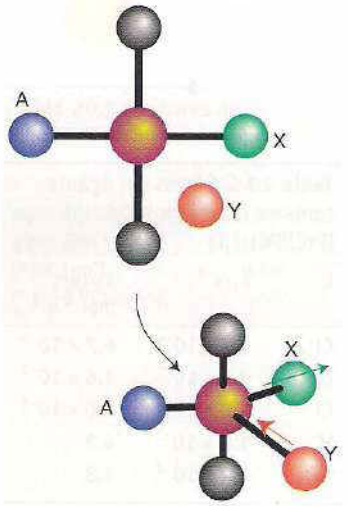
El impedimento estérico por grupos voluminosos que pueden bloquear la aproximación de los nucleófilos en el centro de reacción inhibirá las reacciones asociativas. Las constantes de rapidez



6



7



8

para el remplazo de Cl^- por H_2O en complejos de *cis*-$[PtClL(PEt_3)_2]$ a 25° C ilustran este punto:

L =	piridina	2-metilpiridina	2,6-dimetilpiridina
k/s^{-1}	8×10^{-2}	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-6}

Los grupos metilo adyacentes al átomo donador de N reducen en forma considerable la rapidez. En el complejo 2-metilpiridino bloquean posiciones arriba o abajo del plano. En el complejo 2,6-dimetilpiridino bloquean posiciones por arriba y por abajo del plano (**6**). De esta manera, a lo largo de la serie los grupos metilo obstaculizan cada vez más el ataque del H_2O. El efecto será más pequeño si L es *trans* al Cl^-. Esta diferencia se explica debido a que los grupos metilo se ubican más lejos de los grupos entrantes y salientes en el estado de transición dipiramidal trigonal si el ligante de piridina se encuentra en el plano trigonal (**7**). Por el contrario, la reducción del número de coordinación que ocurre en una reacción disociativa puede aliviar la congestión estérica excesiva y así incrementar la rapidez de la reacción disociativa.

(c) Estereoquímica

Punto clave: La sustitución de un complejo plano cuadrado preserva la geometría original, lo cual sugiere un estado de transición piramidal trigonal.

Un hallazgo más acerca de la naturaleza del estado de transición se obtiene de la observación de que la sustitución de un complejo plano cuadrado preserva la geometría original. Es decir, un complejo *cis* da un producto *cis* y un complejo *trans* da un producto *trans*. Este comportamiento se explica por la formación de un estado de transición aproximadamente dipiramidal trigonal con los grupos entrante, saliente y *trans* en el plano trigonal (**8**).[5] Los intermediarios dipiramidales trigonales de este tipo explican la influencia relativamente pequeña que los dos ligantes espectadores *cis* tienen en la rapidez de la sustitución, ya que sus orbitales de enlace no se verán afectados en gran medida durante el curso de la reacción.

En la figura 20.10 se muestra el curso estérico de la reacción. Podemos esperar que un ligante *cis* intercambie lugares con el ligante T en el plano trigonal sólo si el intermediario vive lo suficiente para ser estereomóvil. Es decir, debe ser un intermediario asociativo (*A*) de larga vida, con la liberación del ligante del intermediario pentacoordinado como el paso determinante de la reacción.

(d) Dependencia de la temperatura y la presión

Punto clave: Los volúmenes y las entropías de activación negativos apoyan la idea de que el paso determinante de la reacción de complejos planos cuadrados de Pt(II) es asociativo.

Otra clave de la naturaleza del estado de transición proviene de las entropías y de los volúmenes de activación para reacciones de los complejos de Pt(II) y Au(III) (tabla 20.7). La entropía de activación se obtiene de la dependencia de la temperatura de la constante de rapidez e indica un cambio en el desorden (de reactivos y disolvente) cuando se forma el estado de transición. Asimismo, el volumen de activación, que se obtiene (con considerable dificultad) de la dependencia de la presión para la constante de rapidez es el cambio en volumen que tiene lugar en la formación del estado de transición. Los casos límite para el volumen de activación en reacciones de sustitución de ligantes corresponden al aumento en el volumen molar del ligante saliente (para una reacción disociativa) y a la reducción en volumen molar para el ligante entrante (para una reacción asociativa).

Los dos aspectos más llamativos de los datos de la tabla son los valores consistente y fuertemente negativos de ambas cantidades. La explicación más simple de la reducción en el desorden y en el volumen es que el ligante entrante se incorpora al estado de transición sin liberación del grupo saliente. Es decir, podemos concluir que el paso determinante de la reacción es asociativo.

(e) La trayectoria de primer orden

Punto clave: La contribución de primer orden a la ley de rapidez en la ecuación 20.7 es, de hecho, un proceso de seudoprimer orden en el cual participa el disolvente.

[5] Nótese que la estereoquímica es muy diferente de la de los átomos centrales del bloque *p*, como Si(IV) y P(V), donde el grupo saliente emerge de una posición axial.

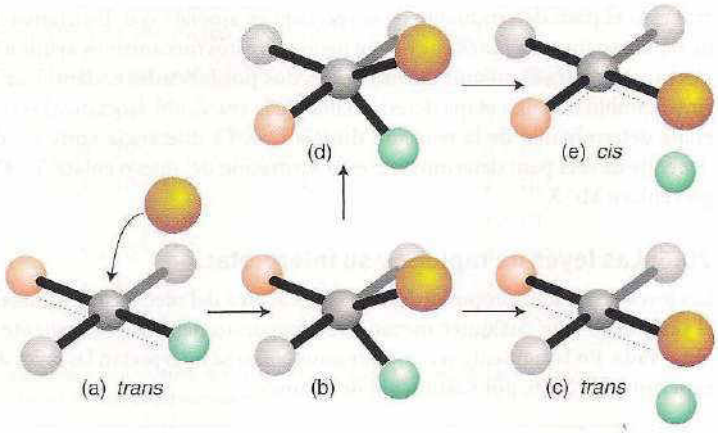


Figura 20.10 Estereoquímica de sustitución en un complejo plano cuadrado. La ruta normal (que procede con retención) es de (a) a (c); sin embargo, si el intermediario (b) tiene una vida lo suficientemente prolongada, podrá experimentar seudorrotación a (d), que lleva al isómero (e).

Tabla 20.7 Parámetros de activación para la sustitución en complejos planos cuadrados (en metanol)

Reacción	k_1			k_2		
	$\Delta^{\ddagger}H$	$\Delta^{\ddagger}S$	$\Delta^{\ddagger}V$	$\Delta^{\ddagger}H$	$\Delta^{\ddagger}S$	$\Delta^{\ddagger}V$
trans-$[PtCl(NO_2)(py)_2]$ + py				50	−100	−38
trans-$[PtBrP_2(mes)]$ + $SC(NH_2)_2$	71	−84	−46	46	−138	−54
cis-$[PtBrP_2(mes)]$ + I^-	84	−59	−67	63	−121	−63
cis-$[PtBrP_2(mes)]$ + $SC(NH_2)_2$	79	−71	−71	59	−121	−54
$[AuCl(dien)]^{2+}$ + Br^-				54	−17	

$[PtBrP_2(mes)]$ es $[PtBr(PEt_3)_2(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)]$.
Entalpía en kilojoules por mol (kJ mol^{-1}); entropía en J K^{-1} mol^{-1} y volumen en cm^3 mol^{-1}.

Luego de considerar los factores que afectan la trayectoria de segundo orden, ahora podemos examinar la de primer orden para la sustitución de complejos planos cuadrados. El primer asunto que debemos abordar es el de la trayectoria de primer orden en la ecuación de rapidez y decidir si k_1 en la ley de rapidez en la ecuación 20.2 y su generalización

$$\text{rapidez} = (k_1 + k_2[Y])[PtL_4] \tag{20.7}$$

representan de hecho la operación de un mecanismo de reacción por completo diferente. Podría resultar que no, y k_1 representaría una reacción asociativa en la que interviene el disolvente. En esta ruta, la sustitución de Cl^- por piridina en metanol como disolvente procede en dos pasos, con el primero siendo el determinante de la reacción:

$$[PtCl(dien)]^+ + CH_3OH \rightarrow [Pt(dien)(CH_3OH)]^{2+} + Cl^- \quad \text{(lento)}$$
$$[Pt(dien)(CH_3OH)]^{2+} + py \rightarrow [Pt(dien)(py)]^{2+} + CH_3OH \quad \text{(rápido)}$$

La evidencia para este mecanismo en dos etapas proviene de una correlación de las rapideces de esas reacciones con los parámetros de nucleofilicidad de las moléculas de disolvente y de la observación de que las reacciones de grupos entrantes con complejos de disolvente son rápidas cuando se comparan con el paso en el cual el disolvente desplaza a un ligante. De esta manera, la sustitución de ligantes en un complejo de platino plano cuadrado se lleva a cabo a partir de dos reacciones asociativas en competencia.

Sustitución de ligantes en complejos octaédricos

Los complejos octaédricos se presentan en una amplia variedad de metales con una amplia gama de estados de oxidación y con una gran diversidad de maneras de enlazarse; por lo tanto, podríamos esperar una amplia variedad de mecanismos de sustitución. Sin embargo, casi todos los complejos octaédricos reaccionan mediante el mecanismo de intercambio. La única cuestión

real es si el paso determinante de la reacción es asociativo o disociativo. El análisis de las leyes de rapidez para reacciones que tienen lugar con estos mecanismos ayuda a formular las condiciones precisas para distinguir de entre estas dos posibilidades e identificar la sustitución como I_a (intercambio con una etapa determinante de la reaccción asociativa) o I_d (intercambio con una etapa determinante de la reacción disociativa). La diferencia entre las dos clases de reacción depende de si el paso determinante es la formación del nuevo enlace Y···M o la ruptura del antiguo enlace M···X.

20.6 Las leyes de rapidez y su interpretación

Las leyes de rapidez proporcionan una idea acerca del mecanismo detallado de una reacción en el sentido de que cualquier mecanismo propuesto debe ser congruente con la ley de rapidez observada. En la siguiente sección veremos cómo se interpretan las leyes de rapidez encontradas experimentalmente por sustitución de ligantes.

(a) Mecanismo de Elgen-Wilkins

Puntos clave: En el mecanismo de Elgen-Wilkins, se forma un complejo de encuentro en un paso de preequilibrio; este complejo constituye los productos en un paso posterior, que es el determinante de la reacción.

Como ejemplo de una reacción de sustitución de ligantes, consideramos

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + NH_3 \rightarrow [Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+} + H_2O$$

El primer paso en el **mecanismo de Elgen-Wilkins** es un encuentro en el cual el complejo ML_6, en este caso $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, y el grupo Y entrante, en este caso NH_3, se difunden juntos y entran en contacto:

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + NH_3 \rightarrow \{[Ni(OH_2)_6]^{2+}, NH_3\}$$

Los dos componentes del par de encuentro, la entidad {A,B}, también pueden separarse a una rapidez gobernada por su capacidad para migrar por difusión a través del disolvente:

$$\{[Ni(OH_2)_6]^{2+}, NH_3\} \rightarrow [Ni(OH_2)_6]^{2+} + NH_3$$

Como en solución acuosa el tiempo de vida de un par de encuentro es de aproximadamente 1 ns, la formación del par puede tratarse como un preequilibrio para todas las reacciones que toman más de algunos nanosegundos. En consecuencia, las concentraciones se pueden expresar en términos de una constante de preequilibrio K_E:

$$ML_6 + Y \rightleftharpoons \{ML_6, Y\} \qquad K_E = \frac{[\{ML_6, Y\}]}{[ML_6][Y]}$$

El segundo paso en el mecanismo es la reacción determinante de la rapidez del complejo de encuentro para dar productos:

$$\{[Ni(OH_2)_6]^{2+}, NH_3\} \rightarrow [Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+} + H_2O$$

y en general

$$\{ML_6, Y\} \rightarrow ML_5Y + L \qquad \text{rapidez} = k[\{ML_6, Y\}]$$

No podemos simplemente sustituir $[\{ML_6, Y\}] = K_E[ML_6][Y]$ en esta expresión, ya que la concentración de ML_6 debe tomar en cuenta que algo de él está presente como el par de encuentro; es decir, $[M]_{tot} = [\{ML_6, Y\}] + [ML_6]$, la concentración total del complejo. De lo anterior se infiere que

$$\text{rapidez} = \frac{kK_E[M]_{tot}[Y]}{1 + K_E[Y]} \tag{20.8}$$

Rara vez es posible realizar experimentos sobre un intervalo de concentraciones lo suficientemente amplio como para probar de manera exhaustiva la ecuación 20.8; sin embargo, a esas concentraciones bajas del grupo entrante tal que $K_E[Y] << 1$, la ley de rapidez se reduce a

$$\text{rapidez} = k_{obs}[M]_{tot}[Y] \qquad k_{obs} = kK_E \tag{20.9}$$

Tabla 20.8 Formación de complejos a partir del ion $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$

Ligante	$k_{obs}/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})$	$K_E/(dm^3 mol^{-1})$	$(k_{obs}/K_E)/s^{-1}$
$CH_3CO_2^-$	1×10^5	3	3×10^4
F^-	8×10^3	1	8×10^3
HF	3×10^3	0.15	2×10^4
H_2O*			3×10^3
NH_3	5×10^3	0.15	3×10^4
$[NH_2(CH_2)_2NH_3]^+$	4×10^2	0.02	2×10^4
SCN^-	6×10^3	1	6×10^3

* El disolvente está siempre en encuentro con el ion, de modo que K_E es indefinida y todas las rapideces son inherentemente de primer orden.

Dado que k_{obs} puede medirse y K_E medirse o estimarse como describiremos más adelante, la constante de rapidez k puede encontrarse a partir de K_{obs}/K_E. En la tabla 20.8 se muestran los resultados para las reacciones de complejos hexaacuo de Ni(II) con varios nucleófilos. La variación tan pequeña en k indica una reacción I_d modelo con una sensibilidad muy ligera a la nucleofilicidad del grupo entrante.

Cuando Y es una molécula del disolvente el equilibrio de encuentro se ve "saturado" en el sentido de que, como el complejo siempre está rodeado por disolvente, una molécula de disolvente siempre se halla disponible para tomar el lugar de otra que deja el complejo. En tal caso, $K_E[Y] >> 1$ y $k_{obs} = k$. Así, las reacciones con el disolvente pueden compararse directamente con las reacciones con otros ligantes entrantes sin necesidad de estimar el valor de K_E.

(b) La ecuación de Fuoss-Elgen

Punto clave: La ecuación de Fuoss-Elgen proporciona una estimación de la constante de preequilibrio basada en la fuerza de la interacción culómbica entre los reactivos y su distancia de acercamiento más próximo.

La constante de equilibrio K_E para el complejo del par de encuentro podrá estimarse si se usa una ecuación simple propuesta de manera independiente por R.M. Fuoss y M. Eigen. Ambos trataron de tomar en cuenta el tamaño del complejo y la carga, esperando que los iones más grandes, de carga opuesta, se encontraran con más frecuencia que los iones pequeños de la misma carga. Fuoss utilizó un enfoque basado en la termodinámica estadística y Eigen usó uno apoyado en la cinética. Su resultado, que se conoce como **ecuación de Fuoss-Eigen**, es

$$K_E = \tfrac{4}{3}\pi a^3 N_A e^{-V/RT} \qquad (20.10)$$

En esta expresión, a es la distancia del acercamiento más próximo de los iones con números de carga z_1 y z_2 en un medio de permisividad ε; V es la energía potencial culómbica $(z_1 z_2 e^2/4\pi\varepsilon a)$ de los iones a esa distancia, y N_A es el número de Avogadro. Aunque el valor predicho por esta ecuación depende en gran medida de los detalles de las cargas y los radios de los iones, típicamente favorecerá el encuentro si los reactivos son grandes (de donde a será grande) u opuestamente cargados (V negativa). Si uno de los reactivos no está cargado (como en la sustitución por NH_3), $V = 0$ y $K_E = \frac{4}{3}\pi a^3 N_A$. Para una distancia de encuentro de 200 pm para especies neutras, $K_E = 20.2\ dm^3\ mol^{-1}$.

20.7 Activación de los complejos octaédricos

Muchos estudios de sustitución en complejos octaédricos apoyan la perspectiva de que el paso determinante de la reacción es disociativo, y resumiremos primero estos estudios. Sin embargo, las reacciones de los complejos octaédricos pueden adquirir un carácter disociativo distinto en el caso de iones centrales grandes (como en las series 4*d* y 5*d*) o donde la población de electrones *d* en el metal es baja (los miembros tempranos del bloque *d*). La existencia de un mayor espacio para el ataque o de una densidad electrónica π^* baja parece facilitar el ataque nucleofílico y, en consecuencia, permite la asociación.

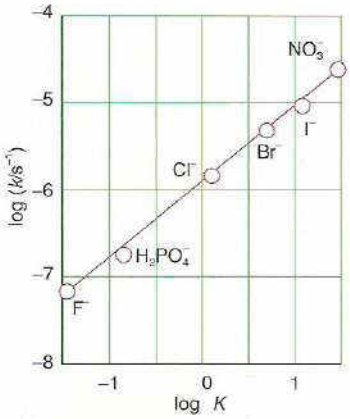


Figura 20.11 La línea recta obtenida cuando el logaritmo de una constante de rapidez se grafica contra el logaritmo de una constante de equilibrio muestra la existencia de una relación de energía libre lineal. La gráfica es para la reacción $[CoX(NH_3)_5]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + X^-$ con diferentes grupos X salientes.

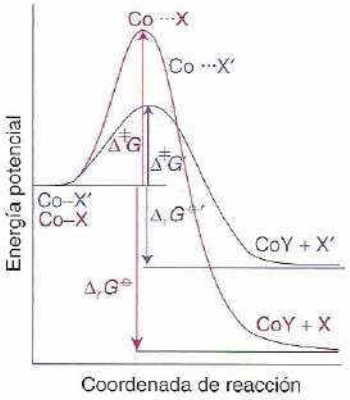
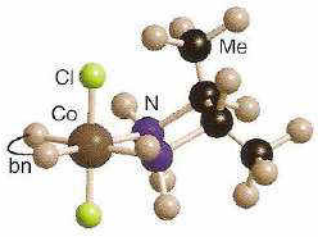


Figura 20.12 La existencia de una relación de energía libre lineal con pendiente unitaria muestra que el intercambio de X tiene el mismo efecto en $\Delta^{\ddagger}G$ para la conversión de M—X al estado de transición como lo tiene sobre $\Delta_r G^{\ominus}$ para la eliminación completa de X^-. El perfil de reacción muestra el efecto de cambiar el grupo saliente de X a X′.



9 $[Co(Cl)_2(bn)_2]^+$

(a) Efectos del grupo saliente

Puntos clave: Se espera un gran efecto del grupo saliente X en las reacciones I_d; se encuentra una relación lineal entre los logaritmos de las constantes de rapidez y las de equilibrio.

Podemos esperar que la identidad del grupo saliente X tenga un gran efecto en las reacciones disociativamente activadas, ya que sus rapideces dependen de la escisión del enlace M···X. Cuando X es la única variable, como en la reacción

$$[CoX(NH_3)_5]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + X^-$$

se encuentra que la constante de rapidez y la constante de equilibrio de la reacción están relacionadas por

$$\ln k = \ln K + c \qquad (20.11)$$

Esta correlación se ilustra en la figura 20.11. Como ambos logaritmos son proporcionales a las energías de Gibbs ($\ln k$ es aproximadamente proporcional a la energía de Gibbs de activación, $\Delta^{\ddagger}G$, y $\ln K$ es proporcional a la energía de Gibbs de la reacción estándar, $\Delta_r G^{\ominus}$, podemos escribir la siguiente **relación de energía libre lineal** (RELL):

$$\Delta^{\ddagger}G = p\Delta_r G^{\ominus} + b \qquad (20.12)$$

con p y b constantes (y $p \approx 1$).

La existencia de una RELL de pendiente unitaria, como en el caso de la reacción de $[CoX(NH_3)_5]^{2+}$, muestra que el cambio de X tiene el mismo efecto en $\Delta^{\ddagger}G$ para la conversión de Co—X al estado de transición como lo tiene sobre $\Delta_r G^{\ominus}$ para la eliminación completa de X^- (figura 20.12). A su vez, esta observación sugiere que en una reacción con un mecanismo de intercambio y un paso determinante disociativo (I_d), el grupo saliente (un ligante aniónico) se transforma en un ion solvatado en el estado de transición. Una RELL con una pendiente menor a 1, que indica un cierto carácter asociativo, se observa para los correspondientes complejos de Rh(III). Para el Co(III), las rapideces de reacción están dispuestas en el orden $I^- > Br^- > Cl^-$, mientras que para el Rh(III) el orden es a la inversa: $I^- < Br^- < Cl^-$. Esta diferencia es de esperar ya que el centro Rh(III), más blando, forma complejos más estables con I^-, en comparación con Br^- y Cl^-, en tanto que el centro más duro de Co(III) forma complejos más estables con Cl^-.

(b) Efectos de los ligantes espectadores

Puntos clave: En complejos octaédricos, los ligantes espectadores afectan las rapideces de sustitución; el efecto está relacionado con la fuerza de la interacción metal-ligante, siendo los ligantes donadores más fuertes los que incrementan la rapidez de reacción y los que estabilizan el estado de transición.

En Co(III), Cr(III) y complejos octaédricos relacionados, tanto los ligantes *cis* como los *trans* afectan las rapideces de sustitución en proporción a la fuerza de los enlaces que forman con el átomo metálico. No hay un efecto *trans* importante. Por ejemplo, las reacciones de hidrólisis como

$$[NiXL_5]^+ + H_2O \rightarrow [NiL_5(OH_2)] + X^-$$

son mucho más rápidas cuando L es NH_3 que cuando se trata de H_2O. Esta diferencia puede explicarse con base en que, como el NH_3 es un donador σ más fuerte que el H_2O, incrementa la densidad electrónica en el átomo metálico y, en consecuencia, facilita la ruptura del enlace M—X y la formación de X^-. En el estado de transición, el donador más fuerte estabiliza al número de coordinación reducido.

(c) Efectos estéricos

Punto clave: La congestión estérica favorece la activación disociativa, ya que la formación del estado de transición puede aliviarla.

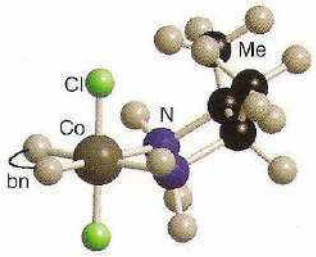
Los efectos estéricos en reacciones con pasos determinantes disociativos pueden ilustrarse si se considera la rapidez de hidrólisis del primer ligante Cl^- en dos complejos del tipo $[CoCl_2(bn)_2]^+$:

$$[CoCl_2(bn)_2]^+ + H_2O \rightarrow [CoCl(bn)_2(OH_2)]^{2+} + Cl^-$$

El ligante bn es 2,3-butanodiamina y puede ser tanto quiral (**9**) como aquiral (**10**). La observación importante es que el complejo con la forma quiral del ligante se hidroliza con una rapidez 30 veces menor que el complejo de la forma aquiral. Los dos ligantes tienen efectos electrónicos

Tabla 20.9 Ángulo de cono de Tolman para varios ligantes

Ligante	θ/°	Ligante	θ/°
CH_3	90	$P(OC_6H_5)_3$	127
CO	95	PBu_3	130
Cl, Et	102	PEt_3	132
PF_3	104	η^5-C_5H_5(Cp)	136
Br, Ph	105	PPh_3	145
I, $P(OCH_3)_3$	107	η^5-C_5Me_5 (Cp*)	165
PMe_3	118	2,4-$Me_2C_5H_3$	180
t-Butyl	126	$P(t\text{-}Bu)_3$	182



10 $[Co(Cl)_2(bn)_2]^+$

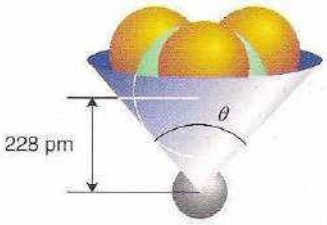
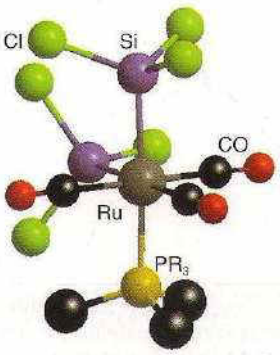


Figura 20.13 Determinación de los ángulos de cono del ligante a partir de modelos moleculares de esferas sólidas del ligante y una longitud asumida como de 228 pm para el enlace M—P.

muy similares; sin embargo, los grupos CH_3 se encuentran en lados opuestos del anillo de quelato en (**9**), pero son adyacentes e interaccionan repulsivamente en (**10**). El último arreglo es más reactivo debido a que la tensión se relaja en el estado de transición disociativo, el cual posee un número de coordinación reducido. En general, la congestión estérica favorece el proceso I_d, debido a que el estado de transición pentacoordinado puede aliviar la tensión.

Los tratamientos cuantitativos de los efectos estéricos de los ligantes se han desarrollado mediante el uso de programas de cómputo de modelado molecular que toma en cuenta las interacciones de van der Waals; sin embargo, C.A. Tolman propuso un método semicuantitativo más ilustrativo. En este último método se evalúa el grado en el cual diversos ligantes (en especial fosfinas) interaccionan estéricamente con otros al aproximarse, considerándolos como si fueran conos con un ángulo determinado a partir de modelos moleculares de esferas sólidas (*space-filling*) y, en el caso de las fosfinas, con un enlace M—P con una longitud de 228 pm (figura 20.13 y tabla 20.9).[6] El ligante CO es pequeño en el sentido de que tiene un ángulo de cono pequeño; a su vez, $P(^tBu)_3$ se considera voluminoso debido a su ángulo de cono grande. Los ligantes voluminosos manifiestan una considerable repulsión estérica entre sí cuando se empacan alrededor de un centro metálico; además, favorecen la activación disociativa e inhiben la asociativa.

Como ilustración, la rapidez de la reacción de $[Ru(SiCl_3)_2(CO)_3(PR_3)]$ con Y para dar $[Ru(SiCl_3)_2(CO)_2Y(PR_3)]$ es independiente de la identidad de Y, lo cual sugiere que el paso determinante de la reacción es disociativo; además, se encontró que hay sólo una pequeña variación en la rapidez para los sustituyentes Y con ángulos de cono similares pero con valores significativamente distintos de pK_a. Esta observación apoya la asignación de los cambios en la rapidez en base a los efectos estéricos, ya que los cambios en pK_a correlacionarían con los cambios en las distribuciones electrónicas en los ligantes.



11 $[Ru(SiCl_3)_2(CO)_3(PR_3)]^+$

(d) Activación asociativa

Punto clave: Los volúmenes negativos de activación indican la asociación del grupo entrante en el estado de transición.

Como hemos visto, los volúmenes de activación reflejan los cambios en la compactación (incluida la del disolvente circundante) cuando se forma el estado de transición a partir de los reactivos. La última columna de la tabla 20.10 da $\Delta^{\ddagger}V$ para algunas reacciones de intercambio de ligantes de H_2O. Vemos que $\Delta^{\ddagger}V$ se incrementa de $-4.1\ cm^3\ mol^{-1}$ para V^{2+} a $+7.2\ cm^3\ mol^{-1}$ para Ni^{2+}. Dado que el volumen de activación negativo puede interpretarse como el resultado de una contracción cuando una molécula de H_2O se vuelve parte del estado de transición, podemos inferir que la activación tiene un carácter asociativo significativo.[7] El aumento en $\Delta^{\ddagger}V$ sigue el incremento en el número de electrones *d* de no enlace desde d^3 hasta d^8 a través de la serie 3*d*. En la parte temprana del bloque *d*, la reacción asociativa parece verse favorecida por una baja población de electrones *d*.

Los volúmenes de activación negativos también se observan en las series 4*d* y 5*d*, como en el caso del Rh(III), e indican una interacción asociativa del grupo entrante en el estado de transición de la reacción. La activación asociativa comienza a dominar cuando el centro metálico es más

[6] Los estudios de Tolman se realizaron en complejos de níquel, así que, en sentido estricto, se trata de una distancia Ni—P de 228 pm.

[7] El valor límite para $\Delta^{\ddagger}V$ es de alrededor de $\pm 18\ cm^3\ mol^{-1}$, el volumen molar del agua, con valores negativos para las reacciones *A* y valores positivos para las reacciones *D*.

Tabla 20.10 Parámetros de activación para las reacciones de intercambio de H_2O $[M(OH_2)_6]^{2+} + H_2{}^{17}O \rightarrow [M(OH_2)_5(^{17}OH_2)]^{2+} + H_2O$

	$\Delta^{\ddagger}H$/(kJ mol^{-1})	EECL*/Δ_O	EECL†/Δ_O	CEACL†/Δ_O	$\Delta^{\ddagger}V$/(cm^3 mol^{-1})
$Ti^{2+}(d^2)$		0.8	0.91	−0.11	
$V^{2+}(d^3)$	68.6	1.2	1	0.2	−4.1
$Cr^{2+}(d^4$, hs)		0.6	0.91	−0.31	
$Mn^{2+}(d^5$, hs)	33.9	0	0	0	−5.4
$Fe^{2+}(d^6$, hs)	31.2	0.4	0.46	−0.06	+3.8
$Co^{2+}(d^7$, hs)	43.5	0.8	0.91	−0.11	+6.1
$Ni^{2+}(d^8)$	58.1	1.2	1	0.2	+7.2

* Octaédrico.
† Piramidal cuadrada.
ae, espín alto.
EECL = energía de estabilización del campo de los ligantes.
CEACL = contribución a la energía de activación del campo de los ligantes.

Tabla 20.11 Parámetros cinéticos para el ataque de aniones sobre Cr(III)*

X	L = H_2O			L = NH_3
	k/(10^{-8} mol^{-1} s^{-1})	$\Delta^{\ddagger}H$/(kJ mol^{-1})	$\Delta^{\ddagger}S$/(J K^{-1} mol^{-1})	k/(10^{-8} dm^3 mol^{-1} s^{-1})
Br^-	0.46	122	8	3.7
Cl^-	1.15	126	38	0.7
NCS^-	48.7	105	4	4.2

accesible al ataque nucleofílico, ya sea porque es grande o porque tiene una baja población electrónica d (de no enlace o π^*) y el mecanismo cambia de I_d hacia I_a. En la tabla 20.11 se muestran algunos datos de la formación de complejos con Br^-, Cl^- y NCS^- a partir de $[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ y $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. En contraste con la fuerte dependencia del complejo de hexaacuo, el complejo de pentaamino muestra sólo una débil dependencia en la identidad del nucleófilo. Es probable que los dos complejos marquen una transición de I_d a I_a. Las constantes de rapidez para el reemplazo de H_2O en $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ mediante Cl^- Br^- o NCS^- son más pequeñas por un factor de alrededor de 10^4 que aquellas para las reacciones análogas de $[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ (véase la tabla 20.11). Esta diferencia sugiere que los ligantes NH_3, que son donadores σ más fuertes que H_2O, promueven con mayor efectividad la disociación del sexto ligante. Como ya vimos, cabe esperar este comportamiento en las reacciones activadas en forma disociativa.

Ejemplo 20.4 Reinterpretación de datos cinéticos en términos de un mecanismo

Las constantes de rapidez de segundo orden para la formación de $[VX(OH_2)_5]^+$ a partir de $[V(OH_2)_6]^{2+}$ y X^- para $X^- = Cl^-$, NCS^- y N_3^- se hallan en la proporción 1:2:10. ¿Qué sugieren los datos acerca del paso determinante para la reacción de sustitución?

Respuesta Como los tres ligantes son aniones con una carga de −1 y son de tamaño similar, las constantes de equilibrio de encuentro son similares. Por lo tanto, las constantes de rapidez de segundo orden son proporcionales a las constantes de rapidez de primer orden para la sustitución en el complejo de encuentro. La constante de rapidez de segundo orden es igual a $K_E k_2$, donde K_E es la constante de preequilibrio y k_2 es la constante de rapidez de primer orden para la sustitución del complejo de encuentro. Las constantes de rapidez más grandes para NCS^- que para Cl^-, y en especial la diferencia de cinco veces del NCS^- respecto a su análogo estructural cercano, el ion N_3^-, sugieren cierta contribución del ataque nucleofílico y una reacción asociativa. En contraste, no hay un patrón sistemático para los mismos aniones reaccionando con Ni(II), para la cual se cree que la reacción es disociativa.

Autoevaluación 20.4 Use los datos de la tabla 20.10 para estimar un valor apropiado para K_E y calcule k_2 para las reacciones de V(II) con Cl^- si la constante de rapidez de segundo orden observada es 1.2×10^2 dm^3 mol^{-1} s^{-1}.

20.8 Hidrólisis básica

Puntos clave: La sustitución octaédrica puede ser acelerada en forma considerable por los iones de OH^- cuando los ligantes con hidrógenos ácidos están presentes como resultado de la disminución de la carga de las especies reactivas y la creciente capacidad del ligante desprotonado para estabilizar el estado de transición.

Considérese una reacción de sustitución en la cual los ligantes poseen protones acídicos, como

$$[CoCl(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} + Cl^-$$

Una extensa serie de estudios ha mostrado que mientras que la ley de rapidez es globalmente de segundo orden, con rapidez = $k[CoCl(NH_3)_5^{2+}][OH^-]$, el mecanismo no es un simple ataque bimolecular de parte del OH^- sobre el complejo. Por ejemplo, mientras que el reemplazo de Cl^- por OH^- es rápido, el de Cl^- por F^- es lento, aun cuando F^- se asemeje más a OH^- en términos de tamaño y nucleofilicidad. Hay un considerable cúmulo de evidencia indirecta en relación con el problema, pero un experimento elegante ha establecido el punto esencial. Esta evidencia conclusiva proviene de un estudio de distribución de los isótopos $^{18}O/^{16}O$ en el producto $[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$, donde se encuentra que la proporción $^{18}O/^{16}O$ difiere entre el H_2O y el OH^- al equilibrio. La relación isotópica en el producto es consistente para el H_2O, no para los iones OH^-. En consecuencia, una molécula de H_2O y no un ion OH^- parece ser el grupo entrante.

El mecanismo que toma en cuenta estas observaciones supone que el papel del OH^- es actuar como una base de Brønsted, no como un grupo entrante:

$$[CoCl(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [CoCl(NH_2)(NH_3)_4]^+ + H_2O$$
$$[CoCl(NH_2)(NH_3)_4]^+ \rightarrow [Co(NH_2)(NH_3)_4]^{2+} + Cl^- \text{ (lento)}$$
$$[Co(NH_2)(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} \text{ (rápido)}$$

En el primer paso, un ligante de NH_3 actúa como un ácido de Brønsted y forma su base conjugada, el ion NH_2^-, que queda como ligante. Debido a que la forma desprotonada del complejo tiene una carga más baja, será capaz de perder un ion de Cl^- con mayor facilidad que la forma protonada, acelerando así la reacción. Además, de acuerdo con el **mecanismo de base conjugada**, la pérdida de un protón de un ligante NH_3 lo transforma de un ligante donador σ puro a un donador σ y π fuerte (como NH_2^-) y ayuda así a estabilizar el estado de transición pentacoordinado, acelerando en forma considerable la pérdida del ion de Cl^- (véase el ejemplo 20.5).

20.9 Estereoquímica

Punto clave: La reacción por medio de un intermediario piramidal cuadrado da como resultado la retención de la geometría original, pero la reacción mediante un intermediario dipiramidal trigonal puede llevar a la isomerización.

Los ejemplos clásicos de la estereoquímica de sustitución octaédrica son proporcionados por los complejos Co(III). En la tabla 20.12 se muestran algunos datos para la hidrólisis de *cis* y *trans*-$[CoAX(en)_2]^{2+}$, donde X es el grupo saliente (ya sea Cl^- o Br^-) y A es OH^-, NCS^- o Cl^-. Las consecuencias estereoquímicas de la sustitución de complejos octaédricos son mucho más intricadas que las de los complejos planos cuadrados. Los complejos *cis* no experimentan isomerización cuando ocurre la sustitución, mientras que las formas *trans* muestran una tendencia a isomerizarse en el orden A = $NO_2^- < Cl^- < NCS^- < OH^-$.

Los datos pueden entenderse en términos de un mecanismo I_d y reconociendo que el centro metálico pentacoordinado en el estado de transición puede asemejarse a alguna de las dos geometrías estables para la pentacoordinación: la piramidal cuadrada o la dipiramidal trigonal. Como puede apreciarse en la figura 20.14, la reacción a través del complejo piramidal cuadrado

Tabla 20.12 Curso estereoquímico de las reacciones de hidrólisis de $[CoAX(en)_2]$

	A	X	Porcentaje *cis* en el producto
cis	OH^-	Cl^-	100
	Cl^-	Cl^-	100
	NCS^-	Cl^-	100
	Cl^-	Br^-	100
trans	NO_2^-	Cl^-	0
	NCS^-	Cl^-	50-70
	Cl^-	Cl^-	35
	OH^-	Cl^-	75

X es el grupo saliente.

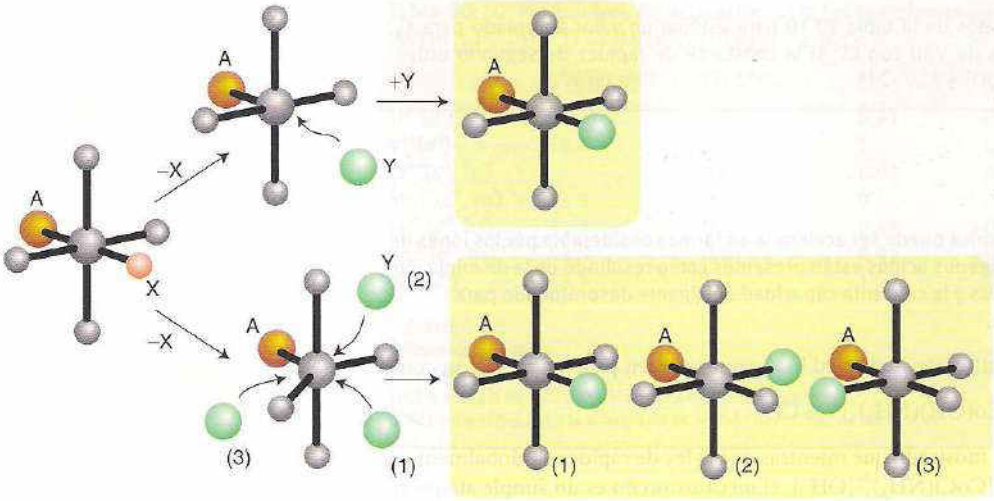
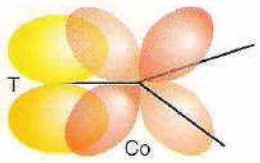


Figura 20.14 La reacción por medio de un complejo piramidal cuadrado (ruta superior) da como resultado la retención de la geometría original, pero la reacción mediante un complejo dipiramidal trigonal (ruta inferior) puede llevar a la isomerización.



12

da como resultado la retención de la geometría original, pero la reacción por medio del complejo dipiramidal trigonal puede llevar a la isomerización. El complejo *cis* da lugar a un intermediario piramidal cuadrado, pero el isómero *trans* genera un intermediario dipiramidal trigonal. Para metales *d*, los complejos dipiramidales trigonales se ven favorecidos cuando los ligantes localizados en las posiciones ecuatoriales son buenos donadores π, y ligante que sea un buen donador π *trans* al grupo saliente Cl^- favorece la isomerización (**12**).

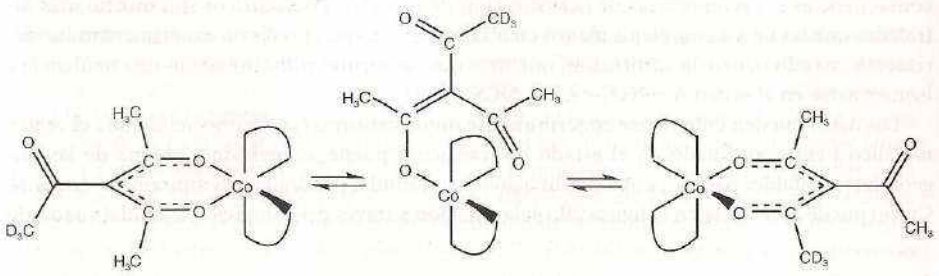
20.10 Reacciones de isomerización

Puntos clave: La isomerización de un complejo puede tener lugar por medio de mecanismos que incluyen la sustitución, la ruptura de enlaces y la reformación o torsión.

Figura 20.15 Intercambio de ligantes axiales y ecuatoriales por una torsión a través de una conformación piramidal cuadrada del complejo.

Las reacciones de isomerización guardan una relación estrecha con las reacciones de sustitución; de hecho, una ruta importante para la isomerización suele ser vía una sustitución. Los complejos planos cuadrados de Pt(II) y octaédricos de Co(III) que ya hemos abordado pueden formar estados de transición dipiramidales trigonales. El intercambio de los ligantes axial y ecuatorial en un complejo dipiramidal trigonal pueden concebirse como si tuviera lugar por medio de una seudorrotación de Berry a través de una conformación piramidal cuadrada (sección 8.2b y figura 20.15). Como hemos visto, cuando un complejo dipiramidal trigonal incorpora un ligante para producir un complejo hexacoordinado, una nueva dirección del ataque del grupo entrante puede dar como resultado una isomerización.

Si está presente un ligante quelato, la isomerización puede suceder como consecuencia de la ruptura del enlace metal-ligante y la sustitución podría no ocurrir. Un ejemplo es el intercambio del grupo CD_3 "externo" con el grupo CH_3 "interno" durante la isomerización del tris(acetilacetonato)cobalto(III), (**13**) → (**14**). Un complejo octaédrico puede experimentar también isomerización mediante una torsión intramolecular sin pérdida de un ligante o ruptura de un enlace. Por ejemplo, hay evidencia de que la racemización de $[Ni(en)_3]^{2+}$ ocurre por una torsión interna. Dos posibles rutas son la **torsión de Bailar** y la **torsión de Ray-Dutt** (figura 20.16).



13 14

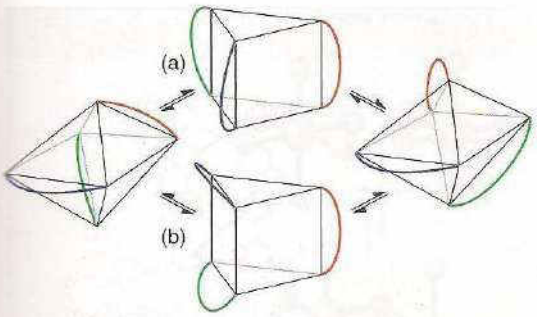


Figura 20.16 (a) Torsión de Bailar y (b) torsión de Ray-Dutt mediante las cuales un complejo octaédrico puede experimentar isomerización sin que haya pérdida de un ligante o ruptura de un enlace.

Ejemplo 20.5 Interpretación del curso estereoquímico de una reacción

La sustitución de complejos de Co(III) del tipo $[CoAX(en)_2]^+$ da como resultado una isomerización de *trans* a *cis*, pero sólo cuando la reacción es catalizada por una base. Demuestre que esta observación es congruente con el modelo de la figura 20.14.

Respuesta En una reacción de hidrólisis básica, uno de los ligantes se convierte en su base conjugada, el ligante $:NHR^-$, que es un donador π fuerte. Una dipirámide trigonal del tipo mostrado en la figura 20.14 se verá favorecida y puede ser atacada en la forma mostrada allí.

Autoevaluación 20.5 Si las direcciones de un ataque sobre el complejo dipiramidal trigonal son aleatorias, ¿qué distribución de isómeros *cis-trans* sugiere una analogía con la figura 20.14 para productos del tipo $[CoA(NH_3)(OH_2)]^{2+}$?

En el cuadro 20.1 se analiza una reacción de ligantes con otras moléculas para dar ligantes más complejos.

Reacciones redox

Como se hizo notar en el capítulo 5, las reacciones redox pueden ocurrir por transferencia directa de electrones (como en algunas celdas electroquímicas y en muchas reacciones de solución) o por transferencia de átomos e iones, como en la transferencia de átomos de O en las reacciones de los oxoaniones. Dado que las reacciones redox en solución incluyen tanto un agente oxidante como uno reductor, suelen tener un carácter bimolecular. Las raras excepciones son aquellas reacciones en las cuales una molécula tiene lo mismo centros oxidantes que reductores.

20.11 Clasificación de las reacciones redox

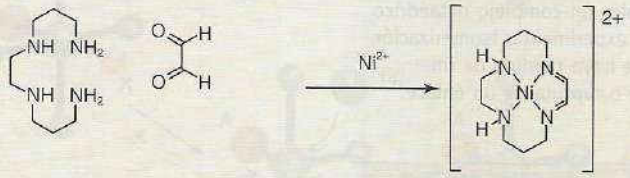
Puntos clave: En una reacción redox de esfera interna se comparte un ligante para formar un estado de transición; en una reacción redox de esfera externa no hay ligantes de puenteo entre las especies que reaccionan.

En la década de 1950, Henry Taube identificó dos mecanismos de las reacciones redox. Uno es el **mecanismo de esfera interna**, que incluye procesos de transferencia de átomos. En un mecanismo de esfera interna, las esferas de coordinación de los reactivos comparten de manera transitoria un ligante y forman un estado de transición puenteado. El otro es el **mecanismo de esfera externa**, que incluye muchas transferencias de electrones simples. En un mecanismo de esfera externa, los complejos entran en contacto sin compartir un ligante puente a través de los túneles de electrones de un átomo metálico al otro.

Los mecanismos de algunas reacciones redox definitivamente se asignan como de esfera interna o de esfera externa; sin embargo, se desconocen los mecanismos de un gran número de reacciones debido a que es difícil hacer asignaciones sin ambigüedades cuando se trata de complejos lábiles. Gran parte del estudio de los ejemplos bien definidos se orienta a identificar los parámetros que pueden diferenciar las dos rutas, con el propósito de hacer asignaciones correctas en casos más difíciles.

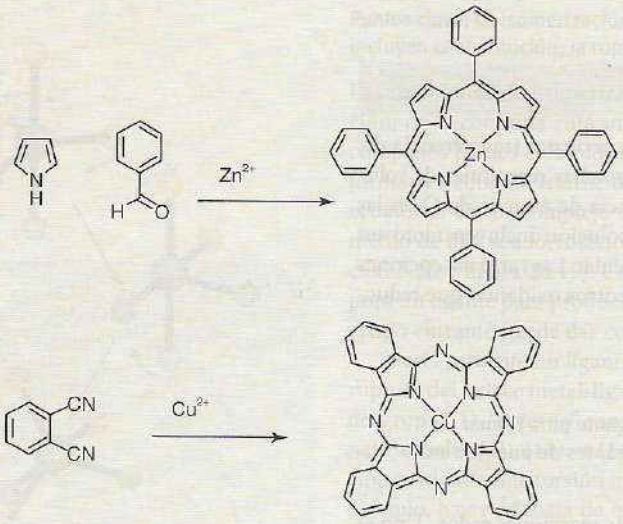
Cuadro 20.1 Síntesis de plantillas

Un ion metálico como Ni(II) puede usarse para ensamblar un grupo de ligantes que después pueden experimentar una reacción entre ellos para formar un *ligante macrocíclico*, una molécula cíclica con varios átomos donadores. Un ejemplo sencillo es



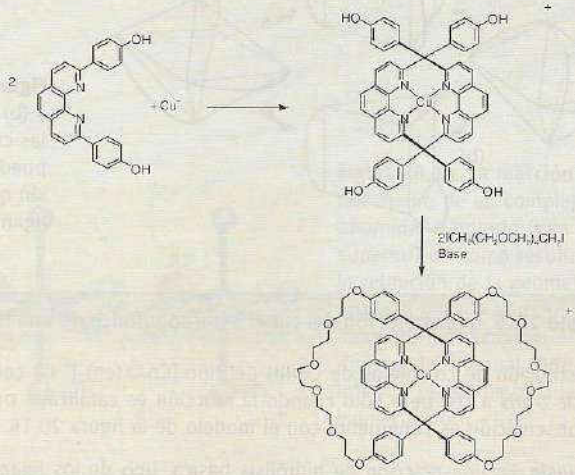
Este fenómeno, denominado *efecto plantilla*, puede aplicarse a la producción de una sorprendente variedad de ligantes macrocíclicos. La reacción mostrada antes es un ejemplo de *reacción de condensación*, una reacción en la cual se forma un enlace entre dos moléculas y se elimina una pequeña molécula (en este caso H_2O). Si el ion metálico no hubiera estado presente, la reacción de condensación de los componentes del ligante habría sido una mezcla polimérica mal definida, no un macrociclo. Una vez formado el macrociclo, normalmente es estable en sí mismo y el ion metálico puede eliminarse para dejar un ligante multidentado que puede utilizarse para complejar otros iones metálicos.

Puede sintetizarse una amplia variedad de ligantes macrocíclicos por el método de esta estrategia de la plantilla. Dos ligantes más complicados se muestran en seguida.



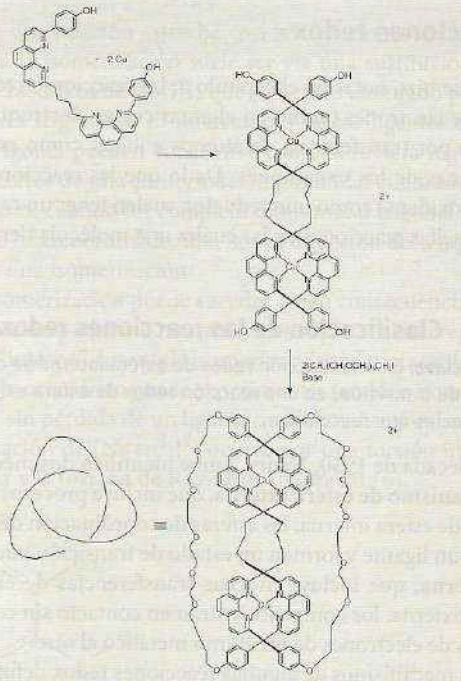
El origen del efecto plantilla puede ser tanto cinético como termodinámico. Por ejemplo, la condensación puede basarse en el aumento en la rapidez de la reacción entre ligantes coordinados (como respuesta a su proximidad o a los efectos electrónicos) o en la estabilidad adicional del producto con un anillo quelante.

Pueden emplearse síntesis de plantillas más complicadas para construir moléculas topológicamente complejas, como los *catenanos*, moléculas parecidas a una cadena y que consisten en anillos entrecruzados. A continuación se muestra un ejemplo de la síntesis de un catenano de dos anillos.



Aquí, dos ligantes derivados de la 1,10-fenantrolina están coordinando a un ion cobre, y los extremos de cada ligante están unidos por medio de una unión flexible. El ion metálico puede entonces eliminarse para dar un *catenando* (del inglés *catenane ligand*, catenand), que puede utilizarse para complejar otros iones metálicos.

Pueden construirse sistemas aún más complicados equivalentes a nudos y uniones con múltiples metales.[1] La siguiente síntesis da lugar a una trenza molecular atada en un nudo de trébol:



[1] Los sistemas anudados y unidos están lejos de tener un interés puramente académico: muchas proteínas existen en esas formas. Véase C. Liang y K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3 588 y 1995, **117**, 4 201.

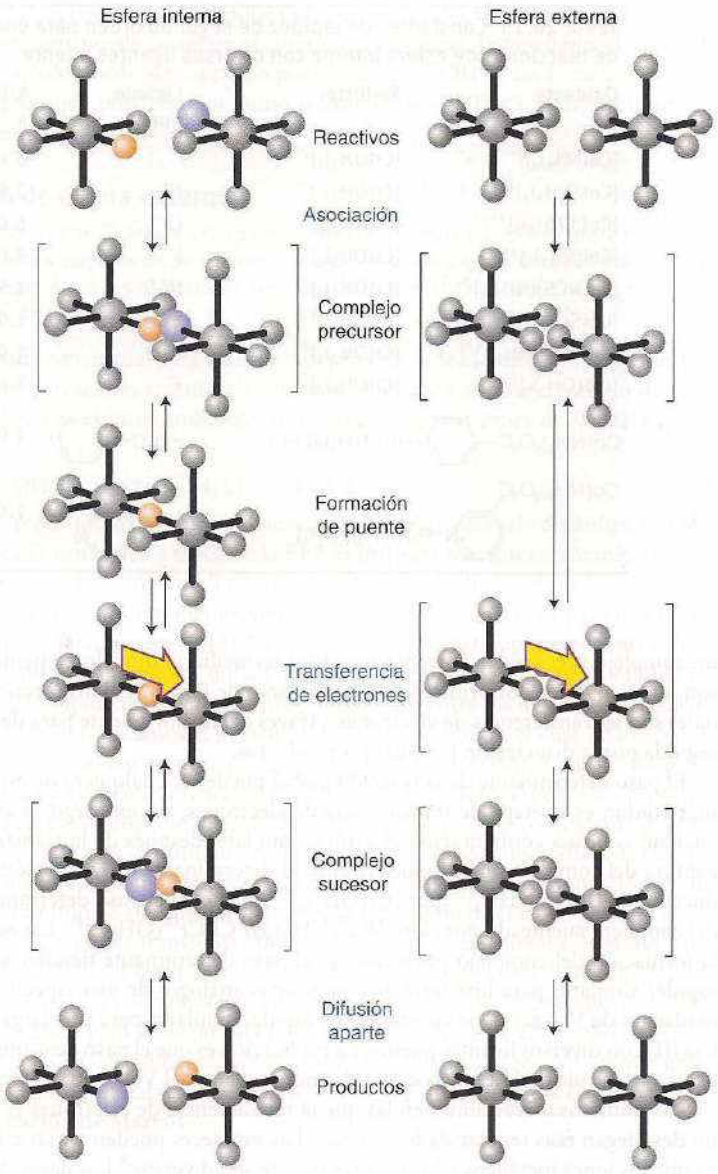
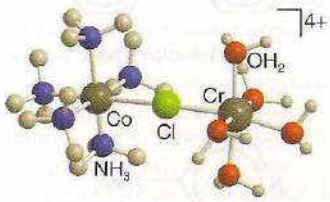


Figura 20.17 Diferentes rutas seguidas por los mecanismos de esfera interna y externa.

20.12 Mecanismo de esfera interna

Punto clave: El paso determinante de la reacción de una reacción redox de esfera interna puede ser cualquiera de los procesos componentes, aunque uno común es el de la transferencia de electrones.

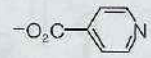
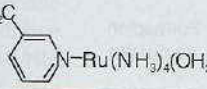
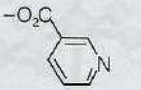
El mecanismo de esfera interna fue confirmado por primera vez mediante la reducción del complejo no lábil $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ por $Cr^{2+}(ac)$. Los productos de la reacción incluían tanto Co^{2+} como $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$, y la adición de $^{36}Cl^-$ a la solución no llevó a la incorporación de ninguno de los isótopos en el producto Cr(III). Además, la reacción es más rápida que las reacciones que eliminan Cl^- del complejo Co(III) no lábil o introducen Cl^- en el complejo no lábil $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. Estas observaciones sugieren que el Cl se ha movido directamente de la esfera de coordinación de un complejo a la de otro durante la reacción. El Cl^- unido a Co(III) puede ingresar con facilidad en la esfera de coordinación lábil del $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ para producir un intermediario puenteado (**15**).



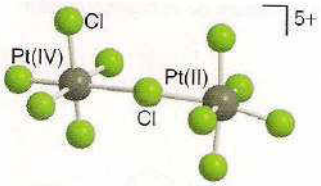
15

Las reacciones de esfera interna, si bien implican más pasos que las reacciones de esfera externa, pueden ser rápidas. En la figura 20.17 se resumen los pasos necesarios para que una reacción de este tipo ocurra. Los primeros dos pasos de una reacción de esfera interna son la formación de

Tabla 20.13 Constantes de rapidez de segundo orden para una selección de reacciones de esfera interna con diversos ligantes puente

Oxidante	Reductor	Ligante puente	$k/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$		8×10^{-5}
$[CoF(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	F^-	2.5×10^5
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	Cl^-	6.0×10^5
$[CoI(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	I^-	3.0×10^6
$[Co(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	NCS^-	1.9×10^1
$[Co(SCN)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	SCN^-	1.9×10^5
$[Co(OH_2)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	H_2O	1.0×10^{-1}
$[CrF(OH_2)_5]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	F^-	7.4×10^{-3}
$Co(NH_3)_5O_2C$–			1.0×10^2
$Co(NH_3)_5O_2C$ 			1.6×10^{-3}

un complejo precursor y la formación del intermediario dinuclear puenteado. Estos dos pasos son idénticos a los dos primeros del mecanismo de Eigen-Wilkins (sección 20.6). Los pasos finales son la transferencia de electrones a través del ligante puente para dar el complejo sucesor, seguida por la disociación para dar los productos.

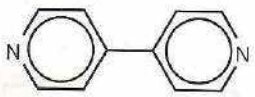


16

El paso determinante de la reacción global puede ser cualquiera de estos procesos, si bien el más común es la etapa de transferencia de electrones; sin embargo, si ambos iones metálicos cuentan con una configuración electrónica no lábil después de la transferencia electrónica, la ruptura del complejo puenteado será el paso determinante de la reacción. Un ejemplo es la reducción de $[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$ por $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ en la cual el paso determinante es la disociación del complejo puenteado por cloro $[Ru^{II}(NH_3)_5(\mu\text{-}Cl)Cr^{III}(OH_2)_5]^{4+}$. Las reacciones en las cuales la formación del complejo puenteado es el paso determinante tienden a poseer constantes de rapidez similares para una serie de compuestos análogos de una especie dada. Por ejemplo, la oxidación de $V^{2+}(ac)$ tiene constantes de rapidez similares para una larga serie de oxidantes de Co(III) con diversos ligantes puente. La explicación es que el paso determinante es la sustitución de una molécula de H_2O de la esfera de coordinación del V(II), que es muy lenta (tabla 20.10).

17 Pirazina

Las numerosas reacciones en las que la transferencia de electrones es el paso determinante no despliegan esas regularidades simples. Las rapideces pueden variar en un amplio intervalo, ya que los iones metálicos y los ligantes puente son diversos.[8] Los datos de la tabla 20.13 muestran algunas variaciones típicas cuando los ligantes puente, el metal oxidante y el metal reductor cambian.

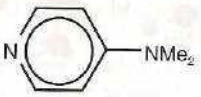


18 4,4′-dipiridina

Todas las reacciones de la tabla 20.13 dan como resultado el cambio del número de oxidación por ±1. Tales reacciones aún se conocen como **procesos de un equivalente**, nombre que refleja el arcaicismo de *equivalente químico*. De manera similar, las reacciones que resultan en un cambio de número de oxidación por ±2 a menudo se denominan **procesos de dos equivalentes** y pueden semejar sustituciones nucleofílicas. Esta semejanza puede verse si consideramos la reacción

$$[Pt^{II}Cl_4]^{2-} + [Pt^{IV}Cl_6]^{2-} \rightarrow [Pt^{IV}Cl_6]^{2-} + [Pt^{II}Cl_4]^{2-}$$

que ocurre a través de un puente de Cl^- (**16**). La reacción depende de la transferencia de un ion Cl^- en la ruptura del complejo sucesor.



19 4-dimetilaminopiridina (DMAP)

No hay dificultad en asignar un mecanismo de esfera interna cuando la reacción implica la transferencia de ligantes de un reactivo inicialmente no lábil a un producto no lábil. Con complejos más lábiles, siempre debe de sospecharse de una reacción de esfera interna cuando la transferencia del ligantes procede junto con la transferencia de electrones, y además si están presentes grupos puente eficientes como Cl^-, Br^-, I^-, N_3^-, CN^-, SCN^-, pirazina (**17**), 4,4′-dipiri-

[8] Algunos intermediarios puenteados han sido aislados con el electrón claramente localizado en el puente, pero aquí no los consideraremos.

dina (**18**) y 4-dimetilaminopiridina (**19**). Aunque todos estos ligantes tienen pares sin compartir para formar el puente, éste puede no ser un requerimiento esencial. Por ejemplo, el átomo de carbono de un grupo metilo puede actuar como puente entre un OH^- y un I^- en la hidrólisis de yodometano, de modo que puede actuar como puente entre Cr(II) y Co(III) en la reducción de especies de metilcobalto con Cr(II).

20.13 Mecanismo de esfera externa

Puntos clave: Una reacción redox de esfera externa implica el tunelaje de electrones entre dos reactivos sin perturbaciones mayores de su enlace covalente o esferas de coordinación internas; la constante de rapidez depende de las estructuras electrónica y geométrica de las especies reactivas y de la energía de Gibbs de la reacción.

Un buen punto de partida conceptual para entender los principios de la transferencia de electrones de esfera externa es la reacción engañosamente simple llamada **autointercambio de electrones.** Un ejemplo típico es el intercambio de un electrón entre los iones de $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ y $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ en agua.

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+} + [Fe(OH_2)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{2+} + [Fe(OH_2)_6]^{3+}$$

Las reacciones de autointercambio pueden estudiarse en un amplio intervalo dinámico con técnicas que van del marcado isotrópico a la RMN; la EPR es útil para reacciones aún más rápidas. La constante de rapidez de la reacción Fe^{3+}/Fe^{2+} es de alrededor de 1 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ a 25° C.

Para establecer un mecanismo, suponemos que el Fe^{3+} y el Fe^{2+} se acercan para formar un complejo de esfera externa débil (figura 20.18). Necesitamos considerar, suponiendo que el traslapo de sus respectivos orbitales aceptor y donador es suficiente para dar una probabilidad razonable de tunelaje,[9] cuán rápidamente un electrón se transfiere entre los dos iones metálicos. Para explorar este problema, invocamos el principio de Franck-Condon, el cual establece que las transiciones electrónicas son tan rápidas que tienen lugar en un armazón nuclear estacionario. En la figura 20.19 los movimientos nucleares asociados con el "reactivo" Fe^{3+} y su "producto conjugado" Fe^{2+} están representados como desplazamientos a lo largo de la coordenada de reacción. Si el $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ se ubica en su mínimo de energía, entonces una transferencia de electrones instantánea dará un estado comprimido de $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. Asimismo, la remoción de un electrón del Fe^{2+} en su mínimo de energía daría un estado expandido de $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. El único instante en el que el electrón puede transferirse dentro del complejo precursor es cuando tanto $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ como $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ logran la misma configuración nuclear mediante fluctuaciones térmicamente inducidas. Esa configuración corresponde al punto de intersección de las dos curvas, y la energía requerida para alcanzar esta posición es la energía de activación de Gibbs, $\Delta^{\ddagger}G$. Si $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ y $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ difieren en sus configuraciones nucleares, $\Delta^{\ddagger}G$ es más grande y el intercambio de electrones más lento. La diferencia de rapidez se expresa en forma cuantitativa mediante la ***ecuación de Marcus***

$$k_{ET} = \nu_N \kappa_e e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \qquad (20.13)$$

en la cual k_{ET} es la constante de rapidez para la transferencia de electrones y $\Delta^{\ddagger}G$ está dada por

$$\Delta^{\ddagger}G = \tfrac{1}{4}\lambda\left(1 + \frac{\Delta_r G^{\circ}}{\lambda}\right)^2 \qquad (20.14)$$

con $\Delta_r G^{\circ}$ como la energía estándar de Gibbs de la reacción (que se obtiene de la diferencia entre los potenciales estándar de las especies redox) y con λ como la **energía de reorganización**, la energía requerida para mover los núcleos asociados con el reactivo a las posiciones que ocuparán en el producto justo antes de la transferencia del electrón. Esta energía depende de los cambios en las distancias de enlace metal-ligante (la llamada *energía de reorganización de esfera interna*) y las alteraciones por polarización del disolvente, sobre todo la orientación de las moléculas del disolvente alrededor del complejo (la *energía de reorganización de esfera externa*).

El factor preexponencial de la ecuación 20.14 tiene dos componentes; el **factor de frecuencia nuclear** ν_N y el **factor electrónico**, κ_e. El primero corresponde con la frecuencia a la cual los dos complejos, habiéndose ya encontrado en solución, alcanzan el estado de transición. El factor electrónico da la probabilidad, en una escala de 0 a 1, de que un electrón se transfiera cuando se

[9] El tunelaje se refiere a un proceso en el cual, de acuerdo con la física clásica, los electrones no tienen suficiente energía para superar la barrera.

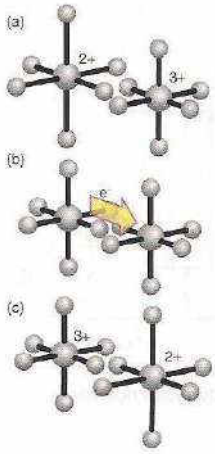


Figura 20.18 La transferencia de electrones entre dos iones metálicos en un complejo precursor no es productiva hasta que sus esferas de coordinación se hayan reorganizado para tener el mismo tamaño. (a) Reactivos, (b) complejos reactivos que se distorsionaron en la misma geometría y (c) productos.

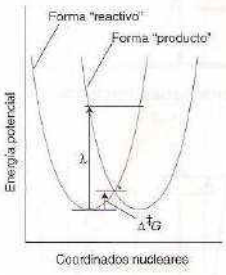


Figura 20.19 Curvas de energía potencial para el autointercambio de electrones. Los movimientos *nucleares tanto de las especies* oxidadas como de las reducidas (mostradas en su desplazamiento a lo largo de la coordenada de reacción) y el disolvente circundante están representados por los pozos de potencial. La transferencia de electrones al ion metálico oxidado (izquierda) tiene lugar una vez que las fluctuaciones de sus esferas de coordinación interna y externa alcanzan un punto (denotado con un asterisco) en su superficie de energía donde coincide con la superficie de energía de su estado reducido (derecha). Este punto se localiza en la intersección de las dos curvas. La energía de activación depende del desplazamiento horizontal de las dos curvas (que representan la diferencia de tamaño de las formas oxidada y reducida).

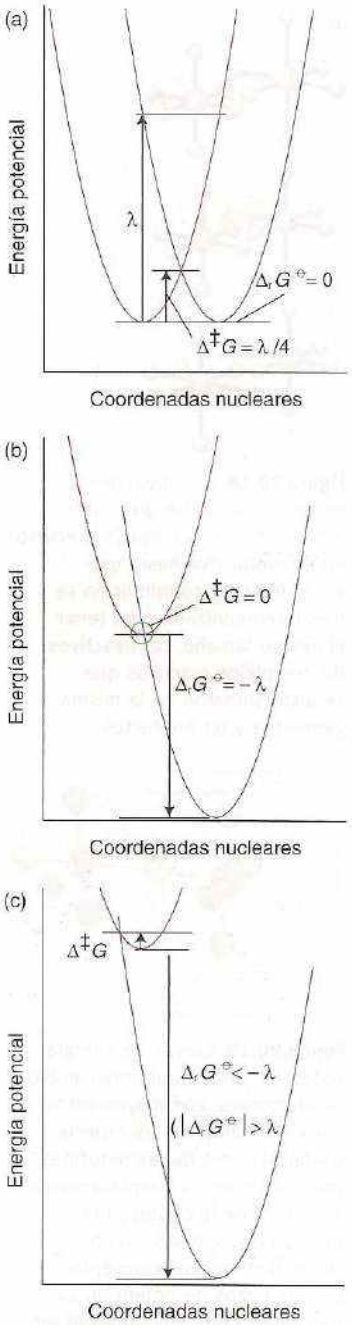


Figura 20.20 Variación de la energía de Gibbs de activación ($\Delta^\ddagger G$) con la energía de Gibbs de reacción ($\Delta_r G^\ominus$). (a) En una reacción de autointercambio, $\Delta_r G^\ominus = 0$ y $\Delta^\ddagger G = \lambda/4$. (b) Una reacción "sin activación" se presenta cuando $\Delta_r G^\ominus = -\lambda$. (c) $\Delta^\ddagger G$ aumenta (la rapidez disminuye) a medida que $\Delta_r G^\ominus$ se vuelve más negativa más allá de $\Delta_r G^\ominus = -\lambda$.

alcance el estado de transición; su valor preciso depende del grado de traslapo entre los orbitales del donador y del aceptor.

Una energía de reorganización pequeña y un valor de κ_c cercano a 1 corresponden a un par redox capaz de un autointercambio de electrones rápido. El primer requerimiento se cumple si el electrón transferido es removido de o adicionado a un orbital no enlazante, ya que el cambio en la distancia de enlace metal-ligante será entonces mínimo. Esto también estará favorecido si el ion metálico está aislado del disolvente en el sentido de que sea estéricamente difícil para las moléculas de disolvente acercarse demasiado al ion metálico, debido a que la polarización del disolvente normalmente es un componente mayor de la energía de reorganización. Los iones metálicos simples como las especies acuo suelen tener a λ excediendo claramente 1 eV, mientras que los centros redox profundos en las enzimas, que están muy bien protegidos del disolvente, pueden tener valores tan bajos como 0.25 eV. Un valor de κ_c cercano a 1 se alcanza si hay un buen traslapo orbital entre los dos componentes del complejo precursor.

Para una reacción de autointercambio, $\Delta_r G^\ominus = 0$ y, por lo tanto, de la ecuación 20.14, $\Delta^\ddagger G = \frac{1}{4}\lambda$ y la rapidez de transferencia de electrones está controlada por la energía de reorganización (figura 20.20a). En un grado considerable, las rapideces de autointercambio pueden interpretarse en términos de los tipos de orbitales involucrados en la transferencia (tabla 20.14). En la reacción de autointercambio $[Cr(OH_2)_6]^{3+/2+}$, un electrón es transferido entre orbitales σ^* de antienlace, y el consecuente cambio extensivo en las distancias de enlace metal-ligante da como resultado una gran energía de reorganización de esfera interna y, en consecuencia, una reacción lenta. El par $[Co(OH_2)_6]^{3+/2+}$ tiene una energía de reorganización aún mayor debido a que dos electrones se mueven hacia un orbital σ^* a medida que ocurre la transposición y la reacción es aun más lenta. Con los otros complejos hexaacuo y hexaamino en la tabla, el electrón se transfiere entre orbitales π débilmente antienlazantes y de no enlace, la reorganización de esfera interna es menos pronunciada y las reacciones son más rápidas. El ligante quelante dipiridilo, voluminoso e hidrofóbico, actúa como un escudo contra el disolvente, con lo cual se reduce la energía de reorganización de esfera externa.

El dipiridilo y otros ligantes aceptores π admiten electrones en un orbital con simetría π del ion metálico permitiendo que se deslocalicen sobre el ligante. Esta deslocalización reduce de manera efectiva la energía de reorganización cuando el electrón se transfiere entre orbitales π, como ocurre con Fe y Ru, donde la transferencia de electrones se da entre orbitales t_{2g} (los cuales, como se explicó en la sección 19.2, pueden participar en la formación de enlaces π), pero no con Ni, donde la transferencia de electrones sucede entre orbitales e_g. La deslocalización también puede incrementar el factor electrónico.

Las reacciones de autointercambio son útiles para abordar los conceptos que se hallan involucrados en la transferencia de electrones, aunque se conocen reacciones redox químicamente útiles entre especies diferentes que involucran una transferencia de electrones neta. Para estas últimas reacciones, $\Delta_r G^\ominus$ es distinta de cero y contribuye a la rapidez por medio de las ecuaciones 20.13 y 20 14. Siempre y cuando $|\Delta_r G^\ominus| << |\lambda|$, la ecuación 20.14 se convierte en

$$\Delta^\ddagger G = \tfrac{1}{4}\lambda(1 + \Delta_r G^\ominus/\lambda)^2 \approx \tfrac{1}{4}\lambda(1 + 2\Delta_r G^\ominus/\lambda) = \tfrac{1}{4}(\lambda + 2\Delta_r G^\ominus)$$

Tabla 20.14 Correlaciones entre constantes de rapidez para reacciones de autointercambio de electrones

Reacción	Configuración electrónica	Δd/pm	k_{11}/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})
$[Cr(OH_2)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^3/t_{2g}^3 e_g^1$	20	1×10^{-5}
$[V(OH_2)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^2/t_{2g}^3	13	1×10^{-2}
$[Fe(OH_2)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^3 e_g^2/t_{2g}^4 e_g^2$	13	1.1
$[Ru(OH_2)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	9	20
$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	4	6.6×10^3
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6/t_{2g}^5 e_g^2$	22	2×10^{-8}
$[Fe(bipy)_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	0	3×10^8
$[Ru(bipy)_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	0	4×10^8
$[Ni(bipy)_3]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6 e_g^1/t_{2g}^6 e_g^2$	12	1.5×10^3

y luego, de acuerdo con la ecuación 20.13,

$$k_{ET} \approx \nu_N K_e e^{-(\lambda+2\Delta_r G^\ominus)/4RT}$$

Como $\lambda > 0$ y $\Delta_r G^\ominus < 0$ para reacciones termodinámicamente viables, siempre y cuando $|\Delta_r G^\ominus| << |\lambda|$ la constante de rapidez aumenta de manera exponencial a medida que $\Delta_r G^\ominus$ se vuelve más favorable (es decir, más negativa). Sin embargo, conforme $|\Delta_r G^\ominus|$ se vuelve comparable a $|\lambda|$, esta ecuación comienza a fallar y vemos que la rapidez de reacción llega a su máximo antes de abatirse cuando $|\Delta_r G^\ominus| > |\lambda|$.

En la ecuación 20.14 se muestra que $\Delta^\ddagger G = 0$ cuando $\Delta_r G^\ominus = -\lambda$. Es decir, la reacción se vuelve "sin activación" cuando se cancelan la energía de Gibbs de la reacción estándar y la energía de reorganización (figura 20.20b). La energía de activación ahora *aumenta* a medida que $\Delta_r G^\ominus$ se vuelve más negativa y la rapidez de reacción se reduce. Esta disminución de la rapidez de la reacción a medida que la energía de Gibbs estándar se vuelve más exergónica se llama **comportamiento invertido** (figura 20.20c). El comportamiento invertido tiene importantes consecuencias, una de ellas notoria, relacionada con la transferencia de electrones de largo alcance involucrada en la fotosíntesis. Los fotosistemas son proteínas complejas que contienen pigmentos fotoexcitables, como la clorofila, y una cadena de centros redox que poseen energías de reorganización bajas. En esta cadena, una recombinación altamente exergónica del fotoelectrón con la clorofila oxidada se retarda lo suficiente (30 ns) como para permitir que el electrón escape (en 200 ps) y proceda hacia la cadena fotosintética de transporte de electrones, para finalmente producir compuestos de carbono reducidos (capítulo 26). La dependencia teórica de la rapidez de una reacción sobre la energía de Gibbs estándar se grafica en la figura 20.21, y la figura 20.22 muestra la variación observada de la rapidez de reacción con $\Delta_r G^\ominus$ para el complejo de iridio (**20**). Estos resultados representan la primera observación experimental no ambigua de una región invertida para un complejo sintético.

La ecuación de Marcus puede utilizarse para predecir las constantes de rapidez de reacciones de transferencia de electrones de esfera externa entre diferentes especies. Considérese la reacción de transferencia de electrones entre un oxidante Ox_1 y un reductor Red_2:

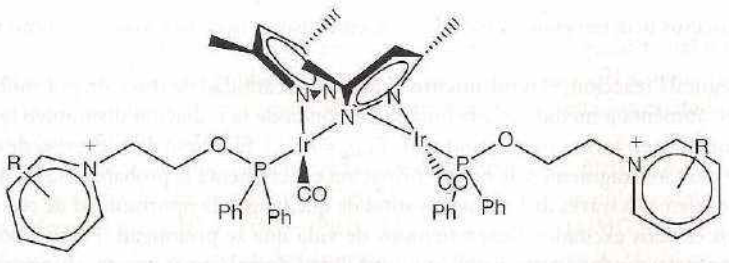
$$Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$$

Si suponemos que la energía de reorganización para esta reacción es el promedio de los valores para los dos procesos de autointercambio, podemos escribir $\lambda_{12} = \frac{1}{2}(\lambda_{11} + \lambda_{22})$; después la manipulación de las ecuaciones 20.13 y 20.14 se obtiene la **relación cruzada de Marcus**

$$k_{12} = (k_{11} k_{22} K_{12} f_{12})^{1/2} \qquad (20.15)$$

en la cual k_{12} es la constante de rapidez, K_{12} es la constante de equilibrio obtenida de $\Delta_r G^\ominus$ y k_{11} y k_{22} son las constantes de rapidez de autointercambio respectivas de los dos componentes de la reacción. Para reacciones entre iones simples en solución, cuando la energía de reacción de Gibbs estándar no es muy grande, existe una RELL del tipo expresado por la ecuación 20.12 entre $\Delta^\ddagger G$ y $\Delta_r G^\ominus$ y f_{12} puede normalmente tomarse como 1. Sin embargo, para reacciones que están altamente favorecidas termodinámicamente (es decir, $\Delta_r G^\ominus$ es grande y negativo) la RELL falla. El término f_{12} toma en consideración la no linealidad de la relación entre $\Delta^\ddagger G$ y $\Delta_r G^\ominus$ y está dada por

$$\log f_{12} = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log(K_{11} k_{22}/Z^2)} \qquad (20.16)$$



20

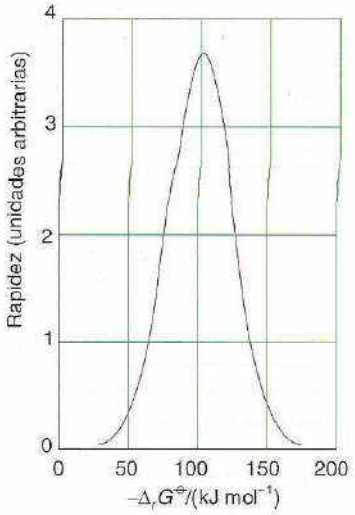


Figura 20.21 Dependencia teórica de la rapidez de reacción (en unidades arbitrarias) sobre $\Delta_r G^\ominus$ para una reacción redox con λ = 1.0 eV (100 kJ mol^{-1}).

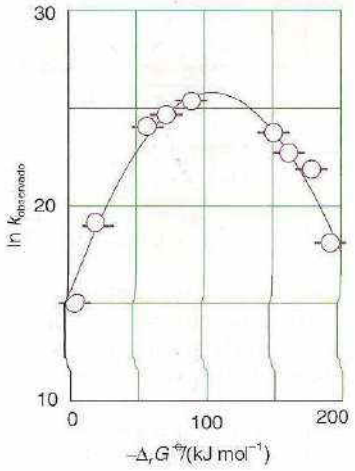


Figura 20.22 Gráfica de ln k contra $-\Delta_r G^\ominus$ para el complejo de iridio (**20**) en solución de acetonitrilo a temperatura ambiente (datos de L.S. Fox, M. Kozik, J.R. Winkler y H.B. Gray, *Science*, 1990, **297**, 1069).

donde Z es la constante de proporcionalidad entre la densidad de encuentro en solución (en moles de encuentros por decímetro cúbico por segundo) y las concentraciones molares de los reactivos; a menudo se toma como 10^{11} mol^{-1} dm^3 s^{-1}.

Ejemplo 20.6 Uso de la relación cruzada de Marcus

Calcule la constante de rapidez a 0°C para la reducción de esfera externa de $[Co(bipy)_3]^{3+}$ por $[Co(terpy)_2]^{2+}$ (donde bipy es dipiridilo y terpy tripiridilo).

Respuesta Las reacciones de autointercambio requeridas son

$$[Co(bipy)_3]^{2+} + [Co(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{k_{11}} [Co(bipy)_3]^{3+} + [Co(bipy)_3]^{2+}$$
$$[Co(terpy)_2]^{2+} + [Co(terpy)_2]^{3+} \xrightarrow{k_{22}} [Co(terpy)_2]^{3+} + [Co(terpy)_2]^{2+}$$

donde $k_{11} = 9.0$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} y $k_{22} = 48$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $K_{12} = 3.57$ y estableciendo $f_{12} = 1$ (como se observó antes) se obtiene

$$k_{12} = (9.0 \times 48\ 3.57)^{1/2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 39 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Este resultado se compara razonablemente bien con el valor experimental, que es de 64 dm^3 mol^{-1} s^{-1}.

Autoevaluación 20.6 Calcule las constantes de rapidez para la transferencia de electrones en la oxidación de $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ ($E^\circ(Cr^{3+}, Cr^{2+}) = -0.41$ V) con cada uno de los oxidantes $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ [$E^\circ(Ru^{3+}, Ru^{2+}) = +0.07$ V), $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ ($E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77$ V) y $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ ($E^\circ(Ru^{3+}, Ru^{2+}) = +1.26$ V).

Reacciones fotoquímicas

La absorción de un fotón de radiación ultravioleta o de luz visible aumenta la energía de un complejo por entre 170 y 600 kJ mol^{-1}. Como esas energías son más grandes que las energías de activación típicas, no debe sorprender que nuevos canales de reacción se abran; sin embargo, cuando la alta energía de un fotón se usa para proporcionar la energía de la reacción primaria, la reacción inversa es casi siempre muy favorable, y gran parte del diseño de un sistema fotoquímico eficiente consiste en tratar de evitar la reacción de regreso.

20.14 Reacciones prontas y retardadas

Punto clave: Las reacciones de especies electrónicamente excitadas se clasifican como prontas o retardadas.

En algunos casos, el estado excitado que se forma después de la absorción de un fotón se disocia casi inmediatamente después de formarse. Los ejemplos incluyen la formación de intermediarios pentacarbonilados que inician la sustitución de ligantes en compuestos carbonílicos metálicos:

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{h\nu} Cr(CO)_5 + CO$$

y la escisión de enlaces Co—Cl:

$$[Co^{III}Cl(NH_3)_5]^{2+} \xrightarrow{h\nu(\lambda < 350\text{ nm})} [Co^{II}(NH_3)_5]^{2+} + Cl\cdot$$

Ambos procesos ocurren en menos de 10 ps y, en consecuencia, se les conoce como **reacciones prontas**.

En la segunda reacción, el **rendimiento cuántico**, la cantidad de reacción por mol de fotones absorbidos, aumenta a medida que la longitud de onda de la radiación disminuye (y la energía fotónica aumenta en forma correspondiente, $E_{\text{fotón}} = hc/\lambda$). El exceso de la energía de enlace está disponible para los fragmentos de nueva formación e incrementa la probabilidad de que éstos se alejen de los demás a través de la solución antes de que tengan la oportunidad de recombinarse.

Algunos estados excitados tienen tiempos de vida que se prolongan. Pueden considerarse isómeros energéticos del estado basal con posibilidad de participar en **reacciones retardadas**. El estado excitado de $[Ru^{II}(bipi)_3]^{2+}$ creado por absorción de fotones en la banda de transferen-

cia de carga metal a ligante (sección 19.5) puede considerarse un catión de Ru(III) complejado a un radical aniónico del ligante. Sus reacciones redox podrán explicarse si se adiciona la energía de excitación (expresada como un potencial mediante el empleo de $-FE = \Delta_r G$ e igualando $\Delta_r G$ a la energía de excitación molar) al potencial de reducción del estado basal (figura 20.23).

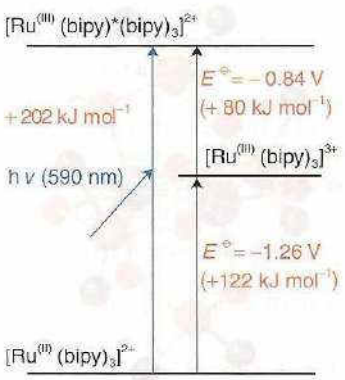


Figura 20.23 La fotoexcitación de $[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ puede tratarse como si el estado excitado fuera un catión de Ru(III) complejado a un radical aniónico del ligante.

20.15 Reacciones *d-d* y de transferencia de carga

Punto clave: Una primera y útil aproximación es asociar la fotosustitución y la fotoisomerización con transiciones *d-d* y las reacciones fotorredox con transiciones de transferencia de carga, aunque la regla no es absoluta.

Ya vimos (secciones 19.4 y 19.5) que hay dos tipos principales de promoción de electrones observables mediante espectroscopia en complejos metálicos *d*: las transiciones *d-d* y las de transferencia de carga. La transición *d-d* corresponde a la redistribución de electrones esencialmente *angular* dentro de una subcapa *d*. En complejos octaédricos, esta redistribución corresponde a menudo a la ocupación de orbitales e_g de antienlace M—L. Un ejemplo es la transición $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ($t_{2g}^2 e_g^1 \rightarrow t_{2g}^3$) en $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. La ocupación del orbital e_g de antienlace da como resultado un rendimiento cuántico cercano a 1 (específicamente 0.6) para la fotosustitución

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + NH_3$$

Ésta es una reacción pronta ya que ocurre en menos de 5 ps.

Las transiciones de transferencia de carga corresponden a la redistribución *radial* de la densidad electrónica. Corresponden a la promoción de electrones en orbitales predominantemente de los ligantes si la transición es del metal al ligante o en orbitales de carácter predominantemente metálico si la transición es del ligante al metal. El primer proceso corresponde a la oxidación del centro metálico y el último a su reducción. Estas excitaciones suelen iniciar reacciones fotorredox del tipo ya mencionado en conexión con Co(III) y Ru(II).

Aunque una útil primera aproximación consiste en asociar la fotosustitución y la fotoisomerización con las transiciones *d-d* y las reacciones fotorredox con las transiciones de transferencia de carga, la regla no es absoluta; por ejemplo, no es raro que una transición de transferencia de carga de como resultado fotosustitución mediante una ruta indirecta:

$$[Co^{III}Cl(NH_3)_5]^{2+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Co^{II}(NH_3)_5(OH_2)]^{2+} + Cl\cdot$$

$$[Co^{II}(NH_3)_5(OH_2)]^{2+} + Cl\cdot \rightarrow [Co^{III}(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + Cl^-$$

En este caso, el complejo acuo formado después de la ruptura homolítica del enlace Co—Cl es reoxidado por el átomo de Cl. El resultado neto es la sustitución de Co. Por el contrario, algunos estados excitados no muestran diferencias en la reactividad de sustitución en comparación con el estado basal: el estado ^2E excitado de vida prolongada de $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ resulta de una transición *d-d* pura y su tiempo de vida de varios microsegundos permite que el exceso de energía mejore sus reacciones redox. El potencial estándar (+1.3 V), calculado al agregar la energía de excitación al valor de estado basal, explica su función como buen agente oxidante, en el cual experimenta una reducción a $[Cr(bipy)_3]^{2+}$.

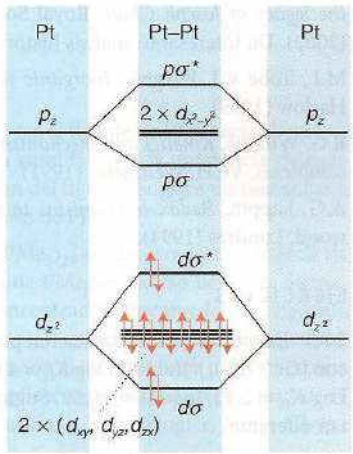


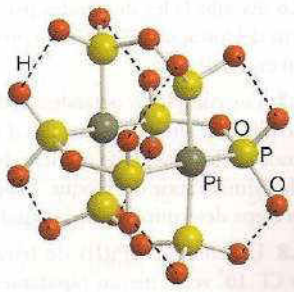
Figura 20.24 El complejo dinuclear $[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$ consiste en dos complejos cuadrados planos unidos cara a cara por un ligante puente pirofosfito. Los orbitales metálicos p_z y d_{z^2} interactúan a lo largo del eje Pt–Pt. Los otros orbitales *p* y *d* se consideran de no enlace. La fotoexcitación da como resultado un electrón en el orbital σ^* de antienlace que se mueve al orbital σ de enlace.

20.16 Transiciones en sistemas con enlaces metal–metal

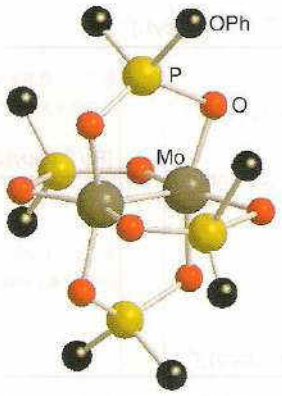
Puntos clave: La población de un orbital metal-metal de antienlace en ocasiones puede iniciar la fotodisociación; se ha demostrado que tales estados excitados inician la fotoquímica redox multielectrónica.

Podríamos esperar que la transición δ-δ^* en sistemas con un enlace metal-metal inicie la fotodisociación como resultado la población de un orbital de antienlace del sistema metal-metal. Sobre esto, podemos destacar que, según se ha demostrado, esos estados excitados inician la fotoquímica redox multielectrónica.

Uno de los sistemas mejor caracterizados es el complejo de platino dinuclear $[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$, llamado de manera informal "PtPOP" (**21**). No hay un enlace metal-metal en el estado basal de esta especie d^8-d^8 Pt(II)—Pt(II). El patrón HOMO-LUMO indica que la excitación puebla un orbital de enlace entre los dos átomos metálicos (figura 20.24). El estado excitado de menor contenido energético tiene un tiempo de vida de 9 μs y es un poderoso agente reductor



21 $[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$, PtPOP



22 $[Mo_2(O_2P(OPh)_2)_4]$

que reacciona mediante transferencia de electrones y átomos de halógeno. Los productos de la oxidación más interesantes son Pt(III)—Pt(III), que contiene ligantes X^- (donde X es un halógeno o un seudohalógeno) en ambos extremos y un enlace metal-metal sencillo. La irradiación en presencia de $(Bu)_3SnH$ da un producto con dos hidruros que puede eliminar H_2.

La irradiación del cluster dinuclear con un enlace cuádruple $[Mo_2(O_2P(OC_6H_5)_2)_4]$ (**22**) a 500 nm en presencia de $ClCH_2CH_2Cl$ da como resultado la producción de etileno y la adición de dos átomos de Cl a los dos átomos de Mo, con una oxidación de dos electrones. La reacción procede en etapas de un electrón y requiere de un complejo con los átomos metálicos protegidos por ligantes estéricamente demandantes. Si están presentes ligantes más pequeños, la reacción que ocurre será una adición fotoquímica oxidativa de la molécula orgánica.

LECTURAS ADICIONALES

G.J. Leigh y N. Winterbottom (eds.), *Modern coordination chemistry: the legacy of Joseph Chatt*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2002). Un interesante análisis histórico de esta área.

M.L. Tobe y J. Burgess, *Inorganic reaction mechanisms*. Longman, Harlow (1999).

R.G. Wilkins, *Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*. VCH, Weinheim (1991).

A.G. Lappin, *Redox mechanisms in inorganic chemistry*. Ellis Horwood, Londres (1994).

Una edición especial de *Coordination Chemistry Reviews* se dedicó al trabajo de Henry Taube. Véase *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**.

Dos buenos análisis de los procesos redox se encuentran en la conferencia del Premio Nobel de 1983 Henry Taube reimpresa en *Science*, 1984, **226**, 1 028 y en la conferencia de Marcus, Premio Nobel de 1992, publicada en *Nobel Lectures: Chemistry 1991-1995*, World Scientific, Singapore (1997).

EJERCICIOS

20.1 Las constantes de formación por pasos para complejos de NH_3 con $[Cu(OH_2)_6]^{2+}(ac)$ son $\log K_{f1} = 4.15$, $\log K_{f2} = 3.50$, $\log K_{f3} = 2.89$, $\log K_{f4} = 2.13$, $\log K_{f5} = -0.52$. Sugiera una razón por la cual K_{f5} es tan diferente.

20.2 Las constantes de formación por pasos para complejos de $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (en) con $[Cu(OH_2)_6]^{2+}(ac)$ son $\log K_{f1} = 10.72$, $\log K_{f2} = 9.31$. Compare estos valores con los del amoniaco dados en el ejercicio 20.1 y sugiera por qué son diferentes.

20.3 Las constantes de rapidez para la formación de $[CoX(NH_3)_5]^{2+}$ a partir de $[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ para $X = Cl^-$, Br^-, N_3^- y SCN^- difieren en no más de un factor de dos. ¿Cuál es el mecanismo de la sustitución?

20.4 Si un proceso de sustitución es asociativo, ¿por qué puede ser difícil caracterizar un ion acuo como lábil o inerte?

20.5 Las reacciones de $Ni(CO)_4$ en las cuales las fosfinas o los fosfitos reemplazan al CO para dar la familia $Ni(CO)_3L$ ocurren a la misma rapidez para diferentes fosfinas o fosfitos. ¿Es *d* o *a* la reacción?

20.6 Escriba la ley de rapidez para la formación de $[MnX(OH_2)_5]^+$ a partir del ion acuo y X^-. ¿Cómo procedería para determinar si la reacción es *d* o *a*?

20.7 Los complejos octaédricos de centros metálicos con números de oxidación altos o de metales *d* de la segunda y tercera series son menos lábiles que los de número de oxidación bajo y de los metales *d* de la primera serie del bloque. Explique esta observación con base en una etapa determinante de la rapidez de reacción que sea disociativa.

20.8 Un complejo Pt(II) de tetrametildietilentriamina es atacado por Cl^- 10^5 veces menos rápidamente que el análogo de dietilentriamina. Explique esta observación en términos de un paso determinante asociativo.

20.9 La rapidez de pérdida de clorobenceno, PhCl, de $[W(CO)_4L(PhCl)]$ se incrementa con el aumento en el ángulo de cono de L. ¿Qué sugiere esta observación acerca del mecanismo?

20.10 El hecho de que $[Ni(CN)_5]^{3-}$ pueda aislarse ¿ayuda a explicar por qué las reacciones de sustitución de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ son tan rápidas?

20.11 Diseñe una síntesis de dos pasos para *cis*- y *trans*-$[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$ a partir de $[PtCl_4]^{2-}$.

20.12 ¿Cómo afecta cada una de las siguientes modificaciones la rapidez de una reacción de sustitución de un complejo plano cuadrado?: (a) al cambiar un ligante *trans* de H a Cl. (b) al cambiar el grupo saliente de Cl a I. (c) al agregar un sustituyente voluminoso a un ligante *cis*. (d) al aumentar la carga positiva en el complejo.

20.13 La rapidez de ataque sobre Co(III) por un grupo entrante Y es casi independiente de Y, con la espectacular excepción de la rápida reacción con OH^-. Explique la anomalía. ¿Cuál es la implicación de su explicación para el comportamiento de un complejo sin acidez de Brønsted en los ligantes?

20.14 Prediga cuáles son los productos de las siguientes reacciones:

(a) $[Pt(PR_3)_4]^{2+} + 2\ Cl^-$

(b) $[PtCl_4]^{2-} + 2\ PR_3$

(c) *cis*-$[Pt(NH_3)_2(py)_2]^{2+} + 2\ Cl^-$

20.15 Ubique en orden de rapidez de sustitución creciente por H_2O a los complejos (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, (b) $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, (c) $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, (d) $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, (e) $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

20.16 Establezca el efecto sobre la rapidez de reacciones disociativamente activadas de complejos Rh(III) de: (a) un aumento en la carga total sobre el complejo; (b) un cambio en el grupo saliente de NO_3^- a

Cl^-; (c) un cambio en el grupo entrante de Cl^- a I^- y (d) un cambio de los ligantes *cis* de NH_3 a H_2O.

20.17 Se ha estudiado la dependencia de la presión con respecto al reemplazo de clorobenceno (PhCl) por piperidina en el complejo $[W(CO)_4(PPh_3)(PhCl)]$. Se encuentra que el volumen de activación es +11.3 $cm^3\ mol^{-1}$. ¿Qué sugiere este valor acerca del mecanismo?

20.18 Escriba las rutas de esfera interna y de esfera externa para la reducción del ion azidopentaaminocobalto(III) con V^{2+}(ac). ¿Qué datos experimentales podrían utilizarse para distinguir entre las dos rutas?

20.19 El compuesto $[Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}$ puede detectarse en la reacción de $[Co(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$ con Fe^{2+}(ac) para dar Fe^{3+}(ac) y Co^{2+}(ac). ¿Qué sugiere esta observación acerca del mecanismo?

20.20 Calcule las constantes de rapidez para la transferencia de electrones en la oxidación de $[V(OH_2)_6]^{2+}$ (E° (V^{3+}, V^{2+}) = −0.255 V) y los oxidantes (a) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ (E° (Ru^{3+}, Ru^{2+}) = +0.07 V), (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (E° (Co^{3+}, Co^{2+}) = +0.10 V). Haga comentarios sobre las magtitudes relativas de las constantes de rapidez.

20.21 La sustitución fotoquímica de $[W(CO)_5(py)]$ (py = piridina) con trifenilfosfina da $W(CO)_5(P(C_6H_5)_3)$. En presencia de fosfina en exceso, el rendimiento cuántico es de alrededor de 0.4. Un estudio de fotólisis flash revela un espectro que puede asignarse al intermediario $W(CO)_5$. ¿Qué producto y qué rendimiento cuántico predice el lector para la sustitución de $[W(CO)_5(py)]$ en presencia de trietilamina en exceso? ¿Se espera que esta reacción se inicie a partir del campo de los ligantes o del estado excitado MLCT del complejo?

20.22 A partir del espectro de $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ mostrado en la figura 19.29, proponga una longitud de onda para la fotoiniciación de la reducción de Cr(III) a Cr(II) acompañada por la oxidación de un ligante.

20.23 Las reacciones de $[Pt(Ph)_2(SMe_2)_2]$ con el ligante bidentado 1,10-fenantrolina (phen) dan $[Pt(Ph)_2phen]$. Hay una ruta cinética con parámetros de activación $\Delta^\ddagger H = +101$ kJ mol^{-1} y $\Delta^\ddagger S = +42$ J K^{-1} mol^{-1}. Proponga un mecanismo.

PROBLEMAS

20.1 Las constantes de equilibrio para las reacciones sucesivas de etilendiamina con Co^{2+}, Ni^{2+} y Cu^{2+} son como sigue:

$$[M(OH_2)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [M(en)(OH_2)_4]^{2+} + 2\,H_2O \qquad K_1$$

$$[M(en)(OH_2)_4]^{2+} + en \rightleftharpoons [M(en)_2(OH_2)_2]^{2+} + 2\,H_2O \qquad K_2$$

$$[M(en)_2(OH_2)_2]^{2+} + en \rightleftharpoons [M(en)_3]^{2+} + 2\,H_2O \qquad K_3$$

Ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.72	9.31	−1.0

Analice si esos datos apoyan las generalizaciones en el texto acerca de las constantes de formación sucesivas y la serie de Irving-Willliams. ¿Cómo explicaría el valor tan bajo de K_3 para Cu^{2+}?

20.2 ¿Cuánto puede el carácter aromático de un anillo de quelato proporcionar estabilización adicional a un complejo? Consulte A. Crispini y M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 75.

20.3 Dado el siguiente mecanismo para la formación de un complejo de quelato

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + L{-}L \rightleftharpoons [Ni(OH_2)_6]^{2+}, L{-}L \qquad K_E, \text{ rápido}$$

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+}, L{-}L \rightleftharpoons [Ni(OH_2)_5L{-}L]^{2+} + H_2O \qquad k_a, k'_a$$

$$[Ni(OH_2)_5L{-}L]^{2+} \rightleftharpoons [Ni(OH_2)_4L{-}L]^{2+} + H_2O \qquad k_b\ k_b$$

derive la ley de rapidez para la formación del quelato y analice el paso que es distinto del que es para dos ligantes monodentados. La formación de quelatos con ligantes fuertemente enlazados procede a la rapidez de formación del complejo monodentado análogo, pero la formación de quelatos de ligantes débilmente enlazados a menudo es mucho más lenta. Suponiendo un mecanismo I_d, explique esta observación. (Véase R.G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, 1970, 3, 408.)

20.4 El complejo $[PtH(PEt_3)_3]^+$se estudió en acetona deuterada en presencia de PEt_3 en exceso. En ausencia del ligante en exceso, el espectro de ^1H de RMN en la región de los hidruros exhibe un doblete de tripletes. A medida que se agrega al ligante de PEt_3 hacia el exceso, la señal de hidruro comienza a cambiar, con la apariencia delgada dependiendo de la concentración del ligante. Sugiera un mecanismo para explicar los efectos del exceso de PEt_3.

20.5 Las soluciones de $[PtH_2(PMe_3)_2]$ existen como una mezcla de isómeros *cis* y *trans*. La adición de PMe_3 en exceso lleva a la formación de $[PtH_2(PMe_3)_3]$ a una concentración que puede ser detectada si se usase RMN. Este complejo intercambia con rapidez ligantes fosfina con el isómero *trans* pero no con el *cis*. Proponga una trayectoria mecanistica. ¿Cuáles son las implicaciones para el efecto *trans* de H versus PMe_3? (Consulte D.L. Packett y W.G. Trogler, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 1 768.)

20.6 La figura 20.25 (que se basa en J.B. Goddard y F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 936) muestra las constantes de rapidez de primer orden observadas para la reacción de $[PdBrL]^+$ con varias Y^- para dar $[PdYL]^+$, donde L es $Et_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NEt_2$. Note la pendiente pronunciada para $S_2O_3^{2-}$ y las pendientes de cero para $Y^- = N_3^-$, I^-, NO_2^- y SCN^-. Proponga un mecanismo.

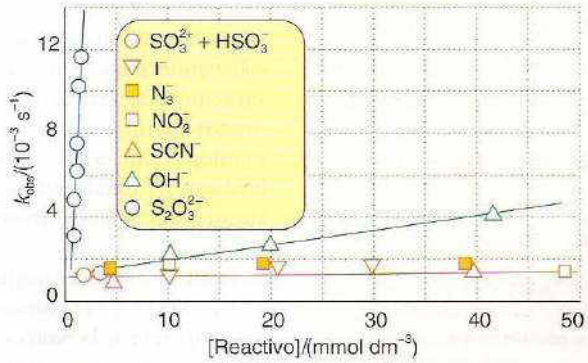
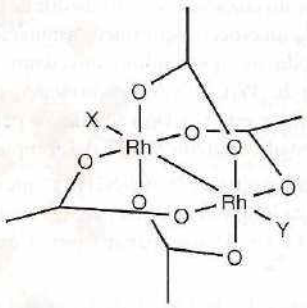


Figura 20.25 Datos requeridos para el problema 20.6.

20.7 Las reacciones de sustitución del complejo puenteado binuclear de Rh(II) $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CCH_3)_4XY]$ (**23**) fueron estudiadas por



23

M.A.S. Aquino y D.H. Macartney (*Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2 696). Las rapideces de reacción muestran poca dependencia en la elección del grupo entrante. La tabla que sigue muestra la dependencia en el grupo saliente, X, y el ligante sobre el Rh opuesto, (*trans*) Y, a 298 K. ¿A qué conclusiones puede llegar respecto al mecanismo?

X	Y	k/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})
H_2O	H_2O	$10^5 - 10^7$
CH_3OH	CH_3OH	2×10^6
CH_3CN	CH_3CN	1.1×10^5
PPh_3	PPh_3	1.5×10^5
CH_3CN	PR_3	$10^7 - 10^9$
PR_3	CH_3CN	$10^{-1} - 10^2$
N-donor	H_2O	$10^2 - 10^3$

Note que el complejo tiene una configuración d^7 en cada Rh y un enlace Rh—Rh individual.

20.8 La entalpía de activación para la reducción de *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$ por Cr^{2+}(ac) es –24 kJ mol^{-1}. Explique el valor negativo. (Consulte R.C. Patel, R.E. Ball, J.F. Endicott y R.G. Hughes, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 23.)

20.9 La rapidez de reducción de $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ por Cr(II) es siete órdenes de magnitud más lenta que la reducción de su base conjugada, $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ por Cr(II). Para las reducciones correspondientes con $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, las dos difieren por menos que un factor de 10. ¿Qué sugieren estas observaciones acerca de los mecanismos? Haga comentarios acerca del H_2O y OH^- como ligantes puente.

20.10 Calcule las constantes de rapidez para las reacciones de esfera externa a partir de los siguientes datos. Compare sus resultados con los valores experimentales en la última columna.

Reacción	k_{11}/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})	k_{22}/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})	$E^\ominus$/V	k_{obs}/(dm^3 mol^{-1} s^{-1})
$Cr^{2+} + Fe^{2+}$	2×10^5	4.0	+1.18	2.3×10^3
$[W(CN)_8]^{4-} + Ce(IV)$	$> 4 \times 10^4$	4.4	+0.90	$> 10^8$
$[Fe(CN)_6]^{4-} + MnO_4^-$	7.4×10^2	3×10^3	+0.20	1.7×10^5
$[Fe(phen)_3]^{2+} + Ce(IV)$	$> 3 \times 10^7$	4.4	+0.36	1.4×10^5

20.11 En presencia de cantidades catalíticas de $[Pt(P_2O_5H_2)_4]^{4-}$ (**21**) y luz, el 2-propanol produce H_2 y acetona (E.L. Harley, A.E. Stiegman, A. Vleck, Jr. y H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5 233; D.C. Smith y H.B. Gray, *Coord. Chem Rev.*, 1990, **100**, 169). (a) Plantee la ecuación para la reacción global. (b) De un esquema plausible de orbitales moleculares para el enlace metal-metal en este complejo tetragonal prismático e indique la naturaleza del estado excitado que se considera responsable de la fotoquímica. (c) Indique los intermediarios del complejo metálico y las evidencias de su existencia.

Química organometálica de los metales *d*

21

La química organometálica es la química de los compuestos que contienen enlaces metal-carbono. Gran parte de la química organometálica básica de los metales de los bloques *s* y *p* fue comprendida en la primera mitad del siglo XX y se ha visto en los capítulos 10 a 14. En contraste, la química organometálica de los bloques *d* y *f* se ha desarrollado mucho más recientemente. Desde mediados de la década de los cincuenta, este campo se ha convertido en un área próspera que abarca nuevos tipos de reacciones, estructuras inusuales y aplicaciones prácticas en síntesis orgánica y catálisis industrial. En este texto se estudiará por separado la química organometálica de los bloques *d* y *f* y se tratará lo referente a los metales *d* en este capítulo y los metales *f* en el siguiente. El amplio uso de los compuestos organometálicos en la síntesis es un tema que se verá en el capítulo 25 (en catálisis).

En el siglo XIX sólo se sintetizaron y se caracterizaron parcialmente pocos compuestos organometálicos del bloque *d*. El primero de ellos (**1**), un complejo de platino(II) con etileno, fue preparado por W.C. Zeise en 1827, mientras que los primeros carbonilos metálicos, $[PtCl_2(CO)_2]$ y $[PtCl_2(CO)]_2$, fueron reportados por P. Schützenberger en 1868. El siguiente descubrimiento importante fue el tetracarbonilníquel (**2**), sintetizado por L. Mond, C. Langer y F. Quinke en 1890. Al inicio de la década de los treinta, W. Hieber sintetizó una gran variedad de compuestos cluster con carbonilos metálicos, muchos de los cuales son aniónicos, incluido el $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ (**3**). Con este trabajo quedó claro que la química de los carbonilos metálicos era, potencialmente, un campo muy amplio y valioso; sin embargo, como las estructuras de estos y otros compuestos organometálicos de los elementos de los bloques *d* y *f* son difíciles o imposibles de deducir por medios químicos solamente, los avances fundamentales tuvieron que esperar hasta que se desarrollara la espectroscopia de difracción de rayos X para obtener datos estructurales precisos de muestras sólidas, y de las espectroscopias IR y RMN, para obtener información estructural de muestras en solución. El descubrimiento de un compuesto organometálico con gran estabilidad, el ferroceno, $Fe(C_5H_5)_2$ (**4**), ocurrió al mismo tiempo (en 1951) que estas técnicas se volvían asequibles. La estructura de 'sandwich' del ferroceno fue deducida correctamente con mucha rapidez gracias a su espectro de IR y luego fue determinada en detalle por cristalografía de rayos X.

La estabilidad, la estructura y el enlace del ferroceno supuso un desafío a la descripción clásica de Lewis y, por lo tanto, atrajo la atención de los químicos e investigadores. La resolución de este problema hizo que se pusiera en marcha una gran cantidad de métodos de síntesis, de caracterizaciones y de teorías que condujeron al rápido desarrollo de la química organometálica de los elementos *d*. Dos investigadores muy productivos en la etapa formativa de la química organometálica, Ernst-Otto Fischer en Munich y Geoffrey Wilkinson en Londres, fueron recompensados con el Premio Nobel en 1973 por sus contribuciones. De forma semejante, la química organometálica de los elementos *f* se desarrolló poco después del descubrimiento, efectuado al final de la década de los setenta, de que el ligante pentametilciclopentadienilo, C_5Me_5, forma compuestos estables con elementos del bloque *f* (**5**).

En este texto se seguirá la convención de que un compuesto organometálico contiene al menos un enlace metal-carbono (M—C). Por lo tanto, los compuestos (**1**) a (**5**) se clasifican, claramente, como organometálicos, mientras que un complejo como el $[Co(en)_3]^{3+}$, que contiene carbono pero no tiene enlaces M—C, no lo es. Los complejos ciano, como los iones hexacianoferrato(II), tienen enlaces M—C, pero, debido a que sus propiedades son más afines a las de los complejos de Werner, generalmente no se consideran organometálicos. En contraste con esto, los complejos con el ligante isoelectrónico CO se consideran organometálicos. La justificación a esta distinción que parece ser, en primera instancia, un tanto arbitraria, se basa

Enlace

21.1 Configuraciones electrónicas estables
21.2 Preferencias sobre el conteo de electrones
21.3 Conteo de electrones y estados de oxidación
21.4 Nomenclatura

Ligantes

21.5 Monóxido de carbono
21.6 Fosfinas
21.7 Complejos con hidruros y dihidrógeno
21.8 Ligantes η^1-alquilo, -alquenilo, -alquinilo y -arilo
21.9 Ligantes η^2-alqueno y alquino
21.10 Ligantes dieno y polieno no conjugados
21.11 Dinitrógeno y monóxido de nitrógeno
21.12 Butadieno, ciclobutadieno y ciclooctatetraeno
21.13 Benceno y otros arenos
21.14 El ligante alilo
21.15 Ciclopentadieno y cicloheptatrieno
21.16 Carbenos
21.17 Alcanos, hidrógenos agósticos y gases nobles

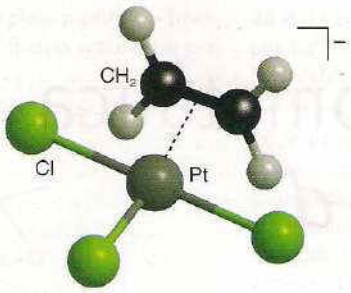
Compuestos

21.18 Carbonilos del bloque *d*
21.19 Metalocenos
21.20 Enlaces metal-metal y clusters metálicos

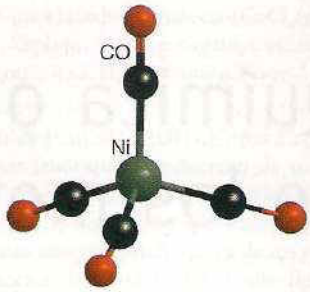
Reacciones

21.21 Sustitución de ligantes
21.22 Adición oxidativa y eliminación reductiva
21.23 Metátesis de enlace σ
21.24 Reacciones de inserción migratoria 1,1
21.25 Inserciones 1,2 y β-eliminación de hidruros
21.26 Eliminaciones de hidruros α, γ, δ y ciclometalaciones

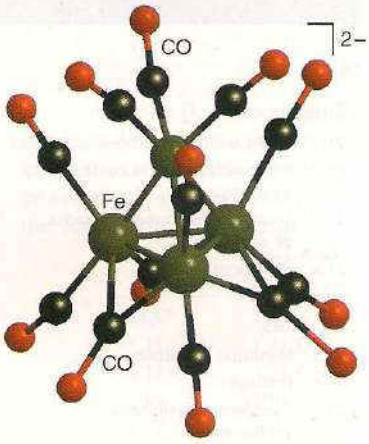
LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS



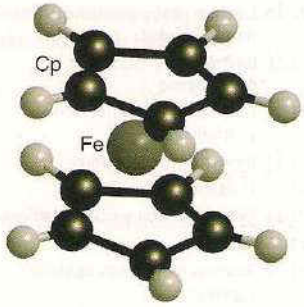
1 $[Pt(C_2H_4)(Cl)_3]^-$



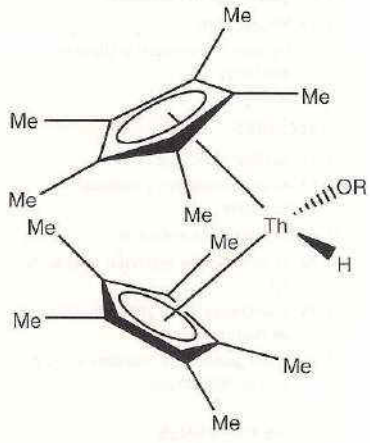
2 $Ni(CO)_4$



3 $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$



4 $FeCp_2$, $Cp{=}C_5H_5$



5

en que muchos carbonilos metálicos son significativamente distintos de los complejos de coordinación, tanto física como químicamente.

En general, las distinciones entre las dos clases de compuestos son claras: los complejos de coordinación normalmente tienen carga, su número de electrones *d* es variable y son solubles en agua; en contraste, los compuestos organometálicos suelen ser neutros, con un número de electrones *d* fijo y son solubles en disolventes orgánicos como el tetrahidrofurano. La mayoría de los compuestos organometálicos tienen propiedades que son mucho más parecidas a las de los compuestos orgánicos que a las de las sales inorgánicas, y muchos de ellos tienen puntos de fusión bajos (algunos son líquidos a temperatura ambiente).

Enlace

Aunque hay muchos compuestos organometálicos de los elementos de los bloques *s* y *p*, el enlace suele ser relativamente simple y en general se describe de forma adecuada al utilizar sólo enlaces σ. Por otra parte, los metales *d* forman un gran número de compuestos organometálicos con diferentes tipos de enlaces. Por ejemplo, para describir por completo el enlace de un grupo ciclopentadienilo en el ferroceno (y, en general, a cualquier metal *d*), se necesitan los enlaces σ, π y δ.

A diferencia de los compuestos de coordinación, los compuestos organometálicos de los metales *d* tienen, normalmente, pocas configuraciones electrónicas estables y, por lo general, tienen un total de 16 o 18 electrones de valencia alrededor del átomo metálico. La restricción a un número limitado de configuraciones electrónicas se debe a la fuerza de las interacciones de los enlaces π (y δ, cuando aplique) entre el átomo metálico y los ligantes que contienen carbono.

21.1 Configuraciones electrónicas estables

Se empezará por examinar los patrones de enlace, para apreciar la importancia de los enlaces π y entender el origen de la restricción que tienen los compuestos organometálicos de los metales *d* de poseer ciertas configuraciones electrónicas.

(a) Compuestos a 18 electrones

Puntos clave: En un complejo octaédrico es posible tener seis interacciones de enlace σ y, cuando hay ligantes aceptores π, se pueden hacer combinaciones de enlaces con los tres orbitales del conjunto t_{2g}, lo que conlleva a nueve OM de enlace y a un espacio para 18 electrones.

En la década de los veinte, N.V. Sidgwick reconoció que un átomo metálico en un carbonilo metálico simple, como el $Ni(CO)_4$, tiene el mismo número de electrones de valencia (18) que el gas noble que cierra el periodo al cual pertenece el metal. Sidgwick ideó el término *regla del gas inerte* para indicar esta estabilidad, pero actualmente se conoce como **regla de los 18 electrones**.[1] Sin embargo, se puede ver con rapidez que la regla de los 18 electrones no es uniformemente obedecida por todos los compuestos organometálicos del bloque *d*, opuesto a lo que pasa con los elementos del periodo 2, que obedecen la regla del octeto. Por ello, se debe estudiar más de cerca el enlace, para establecer las razones de la estabilidad de los compuestos que tienen configuraciones de 18 electrones y las de aquellos que no.

Recuérdese la imagen del enlace en los complejos octaédricos que se estudió en la sección 19.2. En la figura 21.1 se muestran los niveles de energía que se producen cuando un ligante de campo

[1] Algunas veces se utiliza el término *número atómico efectivo* o regla del *NAE* para hacer referencia a la regla de los 18 electrones.

alto, como el monóxido de carbono, forma enlaces con un átomo metálico *d*. El monóxido de carbono es un ligante de campo alto aunque sea un donador σ débil, debido a que puede usar de sus orbitales π^* vacíos para actuar como un buen aceptor π. En esta descripción del enlace, el conjunto de orbitales t_{2g} del átomo metálico no permanece más como simples orbitales de no enlace, como podrían estarlo en ausencia de interacciones π, sino que son orbitales de enlace. El diagrama de niveles de energía muestra seis orbitales moleculares de enlace que se forman debido a las interacciones σ metal-ligante y tres orbitales moleculares de enlace que resultan de las interacciones π. Por tanto, en los nueve orbitales moleculares hay espacio para un total de 18 electrones. Los compuestos que tienen esta configuración tienen una estabilidad remarcable, por ejemplo, el complejo de 18 electrones $Cr(CO)_6$ es incoloro y estable al aire. Se puede tener una primera pista sobre el tamaño de la separación entre el HOMO y el LUMO (Δ_O) de este complejo gracias a su ausencia de color, ya que esto indica la ausencia de transiciones electrónicas en la región visible del espectro; es decir, Δ_O es lo suficientemente grande para que las transiciones electrónicas aparezcan en la región del UV.

La única manera de acomodar más de 18 electrones de valencia en un complejo octaédrico con ligantes de campo alto consiste en ocupar parcialmente un orbital de antienlace. Como resultado, los complejos de este tipo serán inestables y muy propensos a la pérdida de electrones (actuarán como agentes reductores). Los compuestos con menos de 18 electrones no son, necesariamente, muy inestables. Estos complejos hallarán a las reacciones en las que ganen electrones como procesos energéticamente favorecidos, ya que con ello podrán llenar sus orbitales moleculares de enlace por completo. Como se verá más adelante, los compuestos que tienen menos de 18 electrones se forman, frecuentemente, como intermediarios durante las reacciones.

Cuando se examina el tipo de enlace que diversos ligantes orgánicos forman con un átomo metálico, la situación del carbonilo suele repetirse: a veces los ligantes que se consideran son generalmente pobres donadores σ son buenos aceptores π. Por lo tanto, los compuestos organometálicos octaédricos son más estables cuando tienen un total de 18 electrones de valencia alrededor del ion metálico central.

Con el fin de racionalizar la estabilidad de la configuración de 18 electrones para otras geometrías, como la tetraédrica y la dipirámide trigonal, se pueden utilizar argumentos similares; sin embargo, en la práctica se conocen pocos compuestos organometálicos tetraédricos. Los requerimientos estéricos de la mayoría de los ligantes de los compuestos organometálicos de los metales *d* normalmente excluyen números de coordinación mayores a 6.

(b) Compuestos planos cuadrados de 16 electrones

Punto clave: Con ligantes de campo alto, un complejo plano cuadrado tiene sólo ocho orbitales moleculares de enlace, por lo que la configuración energéticamente más estable es una configuración a 16 electrones.

Otra geometría que ya se ha estudiado en el contexto de la química de coordinación es el arreglo plano cuadrado de cuatro ligantes (sección 19.1). Este arreglo sólo se presenta con ligantes de campo alto e iones metálicos d^8. Debido a que los ligantes organometálicos generalmente producen un campo alto, existen muchos compuestos organometálicos planos cuadrados. Normalmente sólo se encuentran complejos planos cuadrados estables con 16 electrones de valencia, lo cual implica la población de todos los orbitales moleculares de enlace y ningún orbital molecular de antienlace (figura 21.2).

En un complejo plano cuadrado, cada uno de los ligantes normalmente provee sólo dos electrones y entre todos donan ocho electrones. Por lo tanto, para alcanzar los 16 electrones, el ion metálico debe proveer ocho electrones adicionales. Como resultado, los compuestos organometálicos con 16 electrones de valencia sólo son comunes con los metales situados a la derecha en el bloque *d*, y son particularmente abundantes para los grupos 9 y 10 (tabla 21.1).

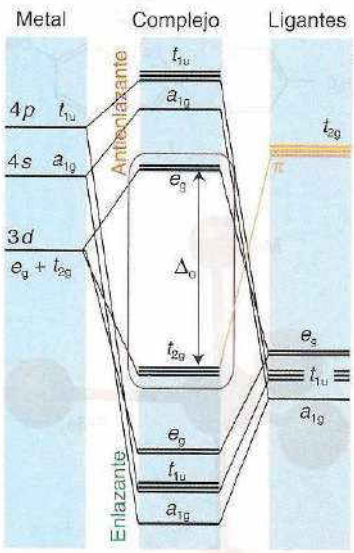


Figura 21.1 Niveles de energía de los orbitales *d* en un complejo octaédrico con ligantes de campo alto.

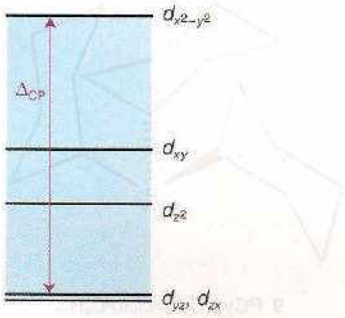
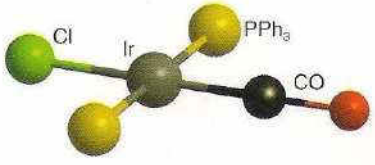


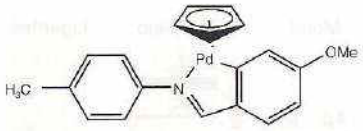
Figura 21.2 Niveles de energía de los orbitales moleculares de un complejo plano cuadrado con ligantes de campo alto. Los cuatro orbitales moleculares más bajos corresponden a interacciones de enlace, mientras que los más altos corresponden a una interacción de antienlace; para cada OM se han indicado los orbitales *d* de los cuales se derivan.

Tabla 21.1 Validez de la regla de los 16/18 electrones para compuestos organometálicos de los metales *d*

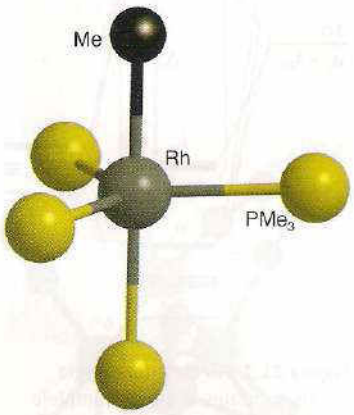
Generalmente menos de 18 electrones			Generalmente 18 electrones			16 o 18 electrones	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt



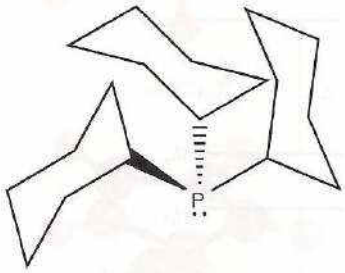
6 *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$



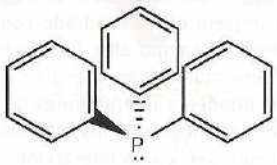
7



8 $[RhMe(PMe_3)_4]$



9 PCy_3, Cy=*ciclo*-C_6H_{11}



10 PPh_3

Algunos ejemplos de estos complejos son $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (**6**) y el anión de la sal de Zeise, $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ (**1**). Los complejos planos cuadrados a 16 electrones son bastante comunes para los elementos más pesados de los grupos 9 y 10, especialmente para Rh(I), Ir(I), Pd(II) y Pt(II), debido a que el desdoblamiento del campo de los ligantes es grande y la energía de estabilización del campo de los ligantes de estos complejos favorece la configuración cuadrada plana.

21.2 Preferencias sobre el conteo de electrones

Punto clave: A la izquierda del bloque *d*, los requisitos estéricos pueden hacer que no sea factible enlazar suficientes ligantes alrededor del átomo metálico para obtener de 16 a 18 electrones de valencia.

La preferencia de un átomo metálico por una geometría particular y un número de electrones de valencia no es tan fuerte para descartar la formación de otros complejos. Por ejemplo, aunque la química de paladio(II) y el rodio(I) es dominada por la formación de complejos planos cuadrados de 16 electrones, también se conoce el complejo ciclopentadienilpaladio (**7**) y el complejo de rodio (**8**), ambos de 18 electrones y geometría dipirámidal trigonal.

Los factores estéricos pueden restringir el número de ligantes que pueden formar enlaces con un átomo metálico y estabilizar compuestos con un menor número de electrones de los que cabría esperar. Por ejemplo, los ligantes triciclohexilfosfina (**9**) en el compuesto trigonal de paladio(0) $Pt(PCy_3)_3$ son tan voluminosos que sólo caben tres alrededor del átomo metálico, debido a lo cual el metal sólo tiene 16 electrones de valencia. La estabilización estérica del centro metálico es parcialmente un efecto cinético en el que los grupos voluminosos inhiben al centro metálico de reaccionar. Muchos complejos pierden y ganan ligantes con rapidez y forman otras configuraciones transitorias durante las reacciones (de hecho, el tránsito hacia estas otras configuraciones es lo que hace que la química organometálica de los metales *d* sea tan interesante).

Es común encontrar compuestos con metales que están en el lado izquierdo del bloque *d* con configuraciones electrónicas inusuales, donde los átomos metálicos poseen pocos electrones y a menudo no es posible acomodar suficientes ligantes alrededor del átomo metálico para satisfacer el conteo de 16 o de 18 electrones. Por ejemplo, el carbonilo más simple del grupo 5, $[V(CO)_6]$, es un complejo a 17 electrones. Otro ejemplo es el $[W(CH_3)_6]$, que sólo tiene 12 electrones de valencia, y el $[Cr(\eta^5\text{-Cp})(CO)_2(PPh_3)]$, con 17. Este último complejo es un buen ejemplo del papel que juega el impedimento estérico. Cuando el ligante compacto CO está presente en lugar del voluminoso ligante trifenilfosfina (**10**), se forma un compuesto dimérico con un enlace Cr—Cr, largo pero definido, tanto en estado sólido como en solución. La formación de un enlace Cr—Cr en el $[Cr(\eta^5\text{-Cp})(CO)_3]_2$ conlleva a que el conteo de electrones en cada metal sea de 18.

21.3 Conteo de electrones y estados de oxidación

La predominancia de las configuraciones de 16 y 18 electrones en la química organometálica hace imperativo que se revise cómo contar el número de electrones de valencia en el átomo metálico central, debido a que este número permitirá predecir las estabilidades de los compuestos y ayudar a sugerir patrones de reactividad. Aunque para los compuestos organometálicos el concepto de *estado de oxidación* es considerado por muchos poco claro, la mayoría de la comunidad de investigación lo utiliza como una forma conveniente de describir las configuraciones electrónicas. Los estados de oxidación (y el número de oxidación correspondiente) ayudan a sistematizar las reacciones como la adición oxidativa (sección 21.23) y establecen analogías entre las propiedades químicas de los complejos organometálicos y los complejos de coordinación. Afortunadamente, el conteo de electrones y la asignación de números de oxidación se pueden llevar a cabo al mismo tiempo.

Los dos modelos más utilizados para contar electrones son el llamado **método del ligante neutro** (también conocido como *método covalente*) y el **método del donador de pares** (también conocido como *método iónico*). Aunque a continuación se hablará brevemente de ambos métodos (ambos conllevan a resultados idénticos en el conteo de electrones), en líneas posteriores se utilizará el método del donador de pares, ya que éste también se puede usar para asignar números de oxidación.

(a) Método del ligante neutro

Punto clave: Todos los ligantes se tratan como neutros y se separan en categorías de acuerdo a cuántos electrones se considera que donan.

En este método cada átomo metálico y los ligantes se tratan como si fueran neutros. Si el complejo está cargado, simplemente se añade o sustrae el número de electrones apropiado al total. En el conteo se deben incluir todos los electrones de valencia del átomo metálico y todos los electrones donados por los ligantes. Los ligantes se clasifican como **tipo L** si son neutros y donan dos electrones (como CO, PMe_3) o como **tipo X** si, cuando se consideran neutros, son radicales que donan un electrón (como los halógenos, H, CH_3). Por ejemplo, el $Fe(CO)_5$ posee 18 electrones de los ocho electrones de valencia del átomo de Fe y de los 10 electrones donados por los cinco ligantes CO. Algunos ligantes se consideran combinaciones de los tipos L y X; por ejemplo, el ciclopentadienilo se considera un donador de cinco electrones del tipo L_2X (tabla 21.2).

Tabla 21.2 Ligantes típicos y su aportación de electrones

(a) Método del ligante neutro

Ligante	Fórmula	Designación*	Electrones donados
Carbonilo	CO	L	2
Fosfina	PR_3	L	2
Hidruro	H	X	1
Dihidrógeno	H_2	L	2
Grupos η^1-alquilo, -alquenilo, -alquinilo y -arilo	R	X	1
η^2-Alqueno	$CH_2{=}CH_2$	L	2
η^2-Alquino	RCCR	L	2
Dinitrógeno	N_2	L	2
Butadieno	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	L_2	4
Benceno	C_6H_6	L_3	6
η^3-Alilo	CH_2CHCH_2	LX	3
η^5-Ciclopentadienilo	C_5H_5	L_2X	5

* Los ligantes se clasifican como **tipo L** si son neutros y donan dos electrones (como CO, PMe_3) o como **tipo X** si, cuando se consideran neutros, son radicales que donan un electrón (como los átomos de los halógenos, H, CH_3).

(b) Método del donador de pares*

Ligante	Fórmula	Electrones donados
Carbonilo	CO	2
Fosfina	PR_3	2
Hidruro	H^-	2
Dihidrógeno	H_2	2
Grupos η^1-alquilo, -alquenilo, -alquinilo y -arilo	R^-	2
η^2-Alqueno	$CH_2{=}CH_2$	2
η^2-Alquino	RCCR	2
Dinitrógeno	N_2	2
Butadieno	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	4
Benceno	C_6H_6	6
η^3-Alilo	$CH_2CHCH_2^-$	4
η^5-Ciclopentadienilo	$C_5H_5^-$	6

* En el libro se utiliza este método.

Ejemplo 21.1 Recontabilidad de electrones con el uso del método del ligante neutro

Diga si los siguientes compuestos cumplen o no con la regla de los 18 electrones: (a) $[IrBr_2(CH_3)(CO)(PPh_3)_2]$ y (b) $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$.

Respuesta (a) Un átomo de Ir (grupo 9) tiene nueve electrones de valencia; los dos átomos de Br y el grupo CH_3 donan, cada uno, un electrón; el CO y el PPh_3 donan, cada uno, dos electrones. Por lo tanto, el número de electrones de valencia en el átomo metálico es $9 + (3 \times 1) + (3 \times 2) = 18$, por lo que cumple con la regla de los 18 electrones. (b) Un átomo de Cr (grupo 6) tiene seis electrones de valencia, el ligante $\eta^5\text{-}C_5H_5$ dona cinco electrones y el ligante $\eta^6\text{-}C_6H_6$ dona seis; en consecuencia, el número de electrones metálicos de valencia es $6 + 5 + 6 = 17$. Este complejo no obedece la regla de los 18 electrones ni es estable. Un compuesto a 18 electrones relacionado pero estable es el $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$.

Autoevaluación 21.1 ¿Es el $[Mo(CO)_7]$ estable?

La ventaja del método del ligante neutro es que, con la información proporcionada en la tabla 21.2, resulta fácil contar los electrones de valencia; sin embargo, la desventaja es que este método sobreestima el grado de interacción covalente y subestima la carga en el metal. Además, la asignación de un número de oxidación al metal es difícil y se pierde información importante acerca de algunos ligantes.

(b) Método del donador de pares

Punto clave: En este método se considera que los ligantes donan pares de electrones, lo que implica la necesidad de tratar a algunos ligantes como neutros y a otros como cargados.

El método del donador de pares requiere determinar el número de oxidación. Las reglas para calcular el número de oxidación de un elemento en un compuesto organometálico son las mismas que se usan para los compuestos de coordinación convencionales. Los ligantes neutros, como el CO y las fosfinas, son considerados donadores de dos electrones y se les asigna, formalmente, una carga de 0. Formalmente se estima que los ligantes como los halogenuros, el H y el CH_3, toman un electrón del átomo metálico y son tratados como Cl^-, H^- y CH_3^- (y por ello se les asigna una carga de −1); en este estado aniónico se considera que donan dos electrones. A su vez, el ligante ciclopentadienilo, C_5H_5 (Cp), se trata como $C_5H_5^-$ (se le asigna una carga de −1); en este estado aniónico se piensa que dona seis electrones. Entonces:

El *número de oxidación* del átomo metálico es la carga total del complejo menos las cargas de los ligantes.
El *número de electrones* que provee el metal es su número de grupo menos su número de oxidación.
El *número total de electrones* del complejo es la suma del número de electrones en el átomo metálico y el número de electrones provistos por los ligantes.

La principal ventaja de este método es que, con un poco de práctica, se pueden determinar de una forma directa tanto el número total de electrones en el complejo como el número de oxidación. La principal desventaja es que este método sobreestima la carga en el átomo metálico y puede sugerir patrones de reactividad que sean incorrectos (vea la sección 21.17 sobre los

Ejemplo 21.2 Asignación de los números de oxidación y el conteo de electrones mediante el método del donador de pares.

Asigne el número de oxidación y realice el conteo de los electrones de valencia en el átomo metálico de: (a) $[IrBr_2(CH_3)(CO)(PPh_3)_2]$, (b) $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ y (c) $[Mn(CO)_5]$.

Respuesta (a) Los dos grupos Br y el CH_3 se tratan como tres donadores de dos electrones con una sola carga negativa, mientras que los ligantes CO y PPh_3 se tratan como tres donadores de dos electrones cada uno. Entre todos proveen 12 electrones. Debido a que el complejo es neutro, el Ir (grupo 9) debe tener una carga de +3 (es decir, un número de oxidación de +3) para balancear la carga de los tres ligantes aniónicos, así que contribuye con $9 - 3 = 6$ electrones. Este análisis provee un total de 18 electrones para el complejo de Ir(III). (b) El ligante $\eta^5\text{-}C_5H_5$

se trata como $C_5H_5^-$ y dona seis electrones, con el ligante η^6-C_6H_6 donando otros seis electrones. Para que el complejo sea neutro, el átomo de Cr (grupo 6) debe tener una carga de +1 (y un número de oxidación de +1) y contribuye con 6 − 1 = 5 electrones. El número total de electrones en el metal es de 12 + 5 = 17 para el complejo de Cr(I). Como se ha mencionado, este complejo no obedece la regla de los 18 electrones y no es estable. (c) Cada uno de los ligantes CO es neutro y contribuye con dos electrones, lo que se traduce en 10 electrones provistos por los ligantes. La carga total del complejo es −1; debido a que todos los ligantes son neutros, se considera que la carga reside formalmente en el átomo metálico y que, por lo tanto, éste tiene un número de oxidación de −1. El átomo de Mn (grupo 7) contribuye entonces con 7 + 1 electrones, con lo que se obtiene un total de 18 electrones para el complejo de Mn(−1).

Autoevaluación 21.2 ¿Cuál es el número total de electrones y el número de oxidación del platino en el anión de la sal de Zeise, $[PtCl_3(CH_2{=}CH_2)]^-$? (Trate al $CH_2{=}CH_2$ como un ligante neutro que dona dos electrones.)

hidruros). En la tabla 21.2 se muestra el máximo número de electrones que están disponibles para ser donados a un metal, para los ligantes más comunes.

21.4 Nomenclatura

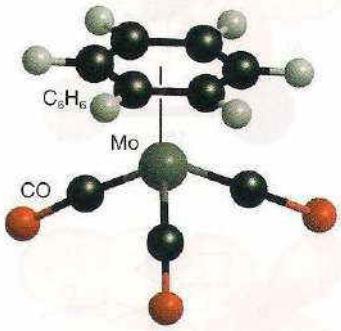
Punto clave: La nomenclatura de los compuestos organometálicos es similar a aquella de los compuestos de coordinación, pero existen algunos ligantes que tienen varios modos de enlazarse, lo que se reporta como hapticidad del ligante.

De acuerdo con la convención recomendada, para los compuestos organometálicos se utilizará el mismo sistema de nomenclatura que el empleado en la sección 8.6 para los complejos de coordinación. Por ende, los ligantes se escriben en orden alfabético, seguidos por el nombre del metal y todo se anota en una sola palabra. El nombre del metal debe estar seguido por su número de oxidación entre paréntesis; sin embargo, la nomenclatura que aparece en las revistas de investigación no siempre obedece estas reglas, y es común encontrar el nombre del metal escrito a la mitad del compuesto, así como que se omita el número de oxidación. Por ejemplo, (**11**) algunas veces es referido como bencenomolibdenotricarbonilo, en lugar del nombre preferido benceno(tricarbonil)molibdeno(0).

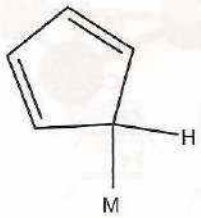
La recomendación de la IUPAC para la fórmula de un compuesto organometálico consiste en escribirlo de la misma manera como se escribe la fórmula de un complejo de coordinación: el símbolo del metal se escribe antes, seguido de los ligantes que son formalmente aniónicos, en orden alfabético. Los ligantes neutros se escriben después en orden alfabético con base en su símbolo químico. A menos de que otro orden de escritura de los ligantes ayude a visualizar un punto en particular, en este libro se seguirán estas convenciones.

Un ligante que tenga átomos donadores de carbono suele exhibir múltiples modos o formas de enlace —por ejemplo, el grupo ciclopentadienilo se puede encontrar enlazado a un átomo metálico *d* de tres maneras diferentes—, por lo que se necesita un elemento adicional en la nomenclatura. Sin mencionar con precisión los detalles del enlace de varios ligantes (lo que se hará más adelante), la información extra que se necesita para determinar un modo de enlace se describe normalmente de manera conveniente como el número de sitios de unión. Este procedimiento da origen a la noción de **hapticidad**, η (eta), que es el número de átomos del ligante que se consideran formalmente enlazados al átomo metálico. El número de átomos se denota por medio de un superíndice; por ejemplo, el grupo CH_3 unido por un solo enlace M—C es monohapto (η^1), pero si los dos átomos de carbono del grupo etileno están a una distancia de enlace del metal, el ligante será dihapto (η^2). Por lo tanto, los tres complejos que se pueden formar con el ligante ciclopentadienilo es teniéndolo como η^1 (**12**), η^3 (**13**) y η^5 (**14**).

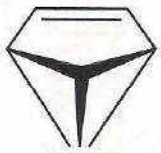
Algunos ligantes (incluido el más simple de todos ellos, el ligante hidruro, H^-) pueden formar un enlace con más de un átomo metálico en el mismo complejo. Cuando esto sucede, dichos ligantes son llamados **ligantes puente**. Para entender este tipo de ligantes no se requiere mayor información que la proporcionada en la sección 2.12. Debe recordarse, de la sección 8.6, que la letra griega μ (mu) se utiliza para indicar cuántos átomos están puenteados por el ligante. Por lo tanto, el μ_2-CO es un grupo carbonilo que forma un puente entre dos átomos metálicos, mientras que el μ_3-CO puentea tres.



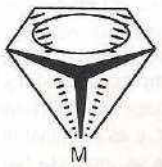
11 $[Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3]$



12 η^1-Ciclopentadienilo



13 η^3-Ciclopentadienilo



14 η^5-Ciclopentadienilo

Ejemplo 21.3 Nominación de compuestos organometálicos

Proporcione el nombre formal de: (a) ferroceno (**4**) y (b) $[RhMe(PMe_3)_4]$ (**8**).

Respuesta (a) El ferroceno contiene dos grupos ciclopentadienilo que están unidos al átomo metálico con los cinco átomos de carbono; por lo tanto, ambos grupos se designan η^5. En consecuencia, el nombre completo del ferroceno es bis(η^5-ciclopentadienil)hierro(II). (b) El compuesto de rodio contiene un grupo metilo que es formalmente aniónico y cuatro ligantes neutros trimetilfosfino. Por lo tanto, el nombre formal es metiltetrakis(trimetilfosfin)rodio(I).

Autoevaluación 21.3 ¿Cuál es el nombre formal del $[Ir(Br)_2(CH_3)(CO)(PPh_3)_2]$?

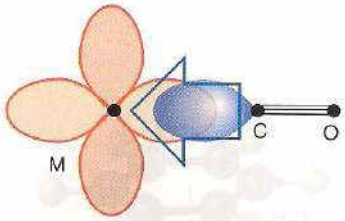
Ligantes

Existe un gran número de ligantes diversos, con distintos modos de enlace, que forman complejos organometálicos. Debido a que la reactividad del átomo metálico y de los ligantes es afectada por el enlace M—L, es importante estudiar en detalle cada ligante.

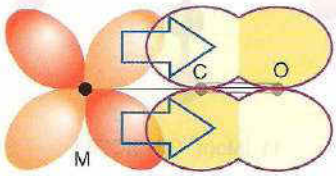
21.5 Monóxido de carbono

Punto clave: El orbital 3σ del CO actúa como donador muy débil y los orbitales π^* actúan como aceptores.

El monóxido de carbono es un ligante muy común en química organometálica y se conoce como *grupo carbonilo*; además, es particularmente efectivo para estabilizar estados de oxidación muy bajos; incluso, en muchos compuestos el metal se halla en estado de oxidación cero, como en el $Fe(CO)_5$. En este punto del texto sería de gran ayuda volver a revisar la sección 2.9b, donde se estudió la estructura de orbitales moleculares del CO.



15



16

Una manera simple de ver el enlace del CO al átomo metálico es tratar al par libre del átomo de carbono como una base σ de Lewis (un donador de un par electrónico) y al orbital de antienlace vacío del CO como un ácido π de Lewis (un aceptor de un par electrónico), que acepta densidad electrónica π de los orbitales *d* del metal, que están llenos. Por lo tanto, se puede considerar que el enlace está constituido por dos partes: un enlace σ formado del ligante al átomo metálico (**15**) y un enlace π formado del átomo metálico al ligante (**16**). Algunas veces, a este tipo de enlace π se le llama **retrodonación** π.

El monóxido de carbono no tiene un carácter nucleofílico apreciable, lo cual sugiere que el enlace σ que forma con un átomo metálico *d* es débil. Debido a que existen muchos complejos carbonílicos de los metales *d* con que son muy estables, se puede inferir que la retrodonación π es fuerte y que la estabilidad de los complejos carbonilados proviene, principalmente, de las propiedades π-aceptoras del CO. Otro hecho que sustenta lo anterior proviene de la observación de que sólo existen complejos carbonílicos estables con metales cuyos orbitales *d* llenos tienen una energía apropiada para que pueda existir una donación sobre el orbital de antienlace del CO (por lo tanto, los elementos de los bloques *s* y *p* no forman complejos carbonílicos estables). Sin embargo, el enlace del CO a un metal *d* se puede explicar de una mejor manera como un resultado sinérgico (es decir, que se ayudan mutuamente) proveniente de los enlaces σ y π: la retrodonación del metal al CO incrementa la densidad electrónica en el CO que hace que sea mayor la habilidad del CO para formar un enlace σ con el átomo metálico.

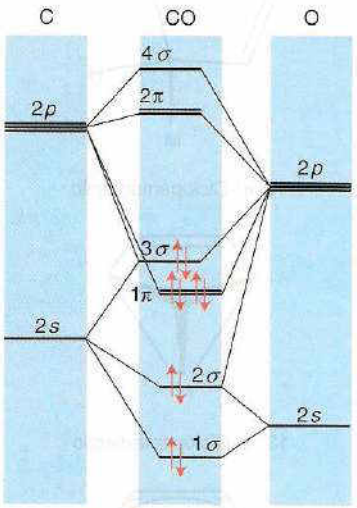


Figura 21.3 El esquema de orbitales moleculares del CO muestra que el HOMO tiene simetría σ y es esencialmente un lóbulo que se proyecta hacia fuera del átomo de C. Los orbitales LUMO tienen simetría π.

Una descripción más formal del enlace se puede derivar del esquema de orbitales moleculares del CO (figura 21.3), que muestra que el HOMO tiene una simetría σ y que es esencialmente un lóbulo que se proyecta hacia fuera del átomo de C. Cuando el CO actúa como ligante, este orbital 3σ funciona como un donador muy débil sobre un átomo metálico y forma un enlace σ con el átomo metálico central. Los orbitales LUMO de los CO son π^* y desempeñan un papel crucial debido a que se pueden traslapar con los orbitales *d* del metal que tienen una simetría local π (como los orbitales t_{2g} en un complejo O_h). La interacción π conlleva a la deslocalización de los electrones de los orbitales *d* llenos del átomo metálico sobre los orbitales π^* vacíos de los ligantes CO, con lo cual el ligante también actúa como un aceptor π.

Una consecuencia importante de este esquema de enlace es el efecto en la fuerza del triple enlace del CO: cuanto más fuerte se vuelve el enlace metal-carbono debido a la donación de densidad electrónica del átomo metálico al enlace π, más débil se torna el enlace CO, ya que esta densidad electrónica ocupa un orbital de antienlace en el CO. En el caso extremo, cuando el átomo metálico dona por completo dos electrones, se forma un enlace doble entre el metal y

el carbono; debido a que estos dos electrones ocupan un orbital de antienlace del CO, esta donación de densidad electrónica origina un decremento del orden de enlace en el CO a 2.

En la práctica, el enlace se considera un punto intermedio entre M—C≡O, donde no hay retrodonación, y M=C=O, donde hay retrodonación. La espectroscopia de infrarrojo es un método muy conveniente para valorar el grado de enlace π; la vibración de alargamiento del CO resulta claramente identificable, ya que es una vibración muy fuerte que está lejos de otras absorciones. En el CO gaseoso, la absorción del enlace triple aparece a los 2 143 cm^{-1}, mientras que un complejo carbonílico típico posee un modo de alargamiento que se encuentra entre los 2 100 y los 1 700 cm^{-1} (tabla 21.3). En la sección 21.18h se estudia el número de absorciones en el IR que ocurren en un compuesto carbonílico particular.

Las frecuencias de alargamiento del carbonilo se utilizan frecuentemente para determinar el orden de las fuerzas aceptora o donadora de los otros ligantes que están presentes en un complejo. Esta aproximación se basa en que la frecuencia de alargamiento del CO disminuye cuando éste actúa como aceptor π; sin embargo, debido a que otros aceptores π en el mismo complejo compiten por los electrones *d* del átomo metálico, puede darse el caso de que la frecuencia del CO aumente. Este comportamiento es opuesto al que se observa en los ligantes donadores, que causan que la frecuencia de alargamiento del CO disminuya, debido a que aportan electrones al átomo metálico y, por lo tanto, aportan indirectamente electrones a los orbitales π* del CO. De esta manera, los ligantes que son fuertes donadores σ unidos a un carbonilo metálico, así como una carga formal negativa sobre un carbonilo metálico aniónico dan lugar a un pequeño aumento de las distancias de enlace del CO y en una disminución significativa de las frecuencias de alargamiento del CO.

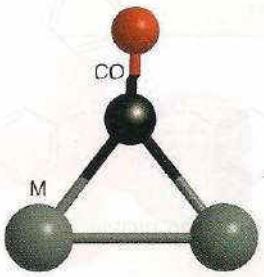
El monóxido de carbono es un ligante versátil porque, al igual que el modo de enlace recién descrito (frecuentemente llamado *terminal*), puede puentear dos (**17**) o tres (**18**) átomos metálicos. Aunque la descripción del enlace es ahora más complicada, los conceptos de ligantes donadores σ y aceptores π siguen siendo útiles. Las frecuencias de alargamiento del CO generalmente siguen el orden MCO > M_2CO > M_3CO, lo que siguiere un aumento en la ocupación del orbital π* conforme la molécula de CO se enlaza a más átomos metálicos y más densidad electrónica de los metales entra en los orbitales π* del CO. Como regla, los carbonilos que puentean dos átomos metálicos tienen típicamente bandas de alargamiento entre los 1 900 y 1 750 cm^{-1}, mientras que aquellos que cuentean tres átomos tienen bandas de alargamiento entre los 1 800 y 1 600 cm^{-1} (figura 21.4). Se considera que el monóxido de carbono será un ligante neutro de dos electrones cuando tenga una posición terminal o actúe como puente (por lo tanto, se puede considerar que un carbonilo que puentea dos metales dona un electrón a cada uno).

Otra forma de enlace que tiene el CO, observada algunas veces, ocurre cuando el CO está enlazado terminalmente a un átomo metálico y el enlace triple del CO forma un enlace lateral con otro metal (**19**). Esta descripción se puede considerar mejor como dos distintas interacciones de enlace, en las que la interacción terminal opera como se describió anteriormente y el enlace lateral se considera idéntico al tipo de enlaces laterales que pueden formar otros donadores π como los alquinos y el N_2, que se verá más adelante.

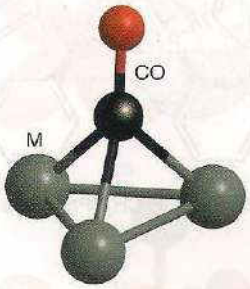
En la sección 21.18 se verán con más detalle la síntesis, las propiedades y la reactividad de compuestos que contienen ligantes carbonilo.

Tabla 21.3 Influencia de la coordinación y la carga sobre los números de onda del alargamiento en el CO.

Compuesto	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$
CO	2143
$[Mn(CO)_6]^+$	2090
$Cr(CO)_6$	2000
$[V(CO)_6]^-$	1860
$[Ti(CO)_6]^{2-}$	1750



17



18

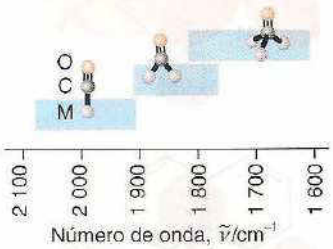


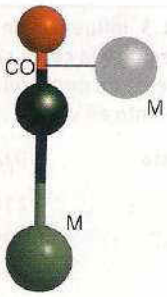
Figura 21.4 Intervalos aproximados en los que aparecen las bandas de alargamiento de los carbonilos metálicos neutros. Debe tenerse en cuenta que los números de onda altos (es decir, mayores frecuencias) están en la izquierda, de acuerdo con la forma usual a como grafican los espectros de infrarrojo.

21.6 Fosfinas

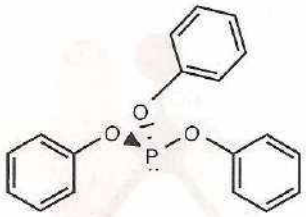
Punto clave: Las fosfinas forman enlaces con metales mediante una combinación de donación σ del átomo de P y retrodonación π del átomo metálico.

Aunque las fosfinas no son organometálicas debido a que no se enlazan con los metales por medio de un átomo de carbono, los ligantes fosfino se estudiarán mediante analogías con el monóxido de carbono, debido a que los tipos de enlaces que forman con los metales tienen grandes similitudes.

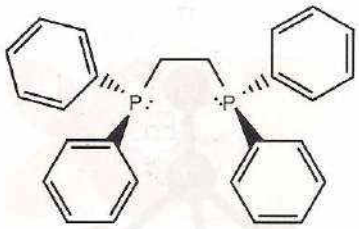
La fosfina, PH_3 (formalmente fosfano), es un gas inflamable, reactivo, nocivo y venenoso (sección 14.6). Al igual que el amoniaco, la fosfina puede comportarse como una base de Lewis y utilizar su par no compartido para donar densidad electrónica a un ácido de Lewis y actuar así como un ligante; sin embargo, la fosfina rara vez se utiliza como ligante debido a los problemas asociados con su manejo. Por lo contrario, las fosfinas sustituidas como las trialquilfosfinas (por ejemplo, PMe_3, PEt_3), las triarilfosfinas (por ejemplo, PPh_3 (**10**)), los trialquil o triarilfosfitos (por ejemplo, $P(OMe)_3$, $P(OPh)_3$ (**20**)), así como una gran cantidad de difosfinas y trifosfinas puenteadas que actúan como ligantes multidentados (por ejemplo, $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ = dppe



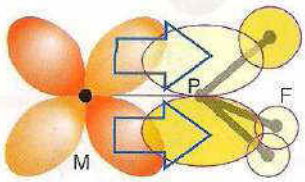
19



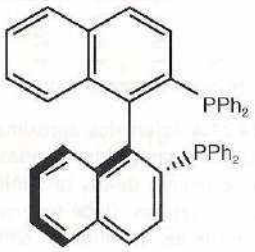
20 $P(OPh)_3$



21 $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$, dppe



22



23 2,2′-bis(difenilfosfin)-1,1′-binaftilo, BINAP

(**21**)) son fáciles de manejar (incluso algunas son sólidos inodoros estables en el aire y no tienen una toxicidad apreciable) y, por ello, se usan mucho como ligantes. Coloquialmente, a todas ellas se les llama *fosfinas*.

El átomo de P de las fosfinas tiene un par electrónico libre con una basicidad y una nucleofilicidad apreciables, así que pueden comportarse como donadores σ; además, el átomo de P también tiene orbitales vacíos que se pueden traslapar con los orbitales *d* llenos de los iones metálicos 3*d*, con lo cual también pueden comportarse como aceptores π (**22**). El enlace que forman las fosfinas con un átomo metálico *d*, un enlace σ del ligante al metal y un enlace π del metal al ligante, es completamente análogo al tipo de enlace que presenta el CO con un átomo metálico *d*.

Como se mencionó, hay una gran variedad de fosfinas disponibles, incluidos sistemas quirales como la 2,2'-bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftilo (BINAP) (**23**), en los cuales los impedimentos estéricos dan lugar a compuestos que pueden resolverse como diasterómeros. Generalmente, cuando se desea comparar la reactividad de los complejos que forman, se tienen en cuenta dos propiedades de las fosfinas: su volumen y su habilidad para donar (y aceptar) electrones.

Como se vio en la sección 20.7c, el volumen que ocupan las fosfinas puede expresarse en términos del cono nocional ocupado por el ligante enlazado. En la tabla 21.4 se proporciona una lista de algunos ángulos de cono derivados. El enlace de las fosfinas con átomos metálicos *d* es resultado de, como ya se ha visto, una combinación de un enlace σ del ligante al átomo metálico y una retrodonación π del átomo metálico al ligante. En las fosfinas, la habilidad para ser donadores σ y la habilidad para ser aceptores π están correlacionadas inversamente en el sentido de que las fosfinas ricas en electrones, como la PMe_3, son buenos donadores σ y pobres aceptores π, mientras que las fosfinas pobres en electrones, como la PF_3, son pobres donadores σ y buenos aceptores π. Por lo tanto, la basicidad de Lewis se puede utilizar normalmente como una única escala para indicar su habilidad donadora y aceptora de electrones. El orden de basicidad de las fosfinas que es generalmente aceptado es:

$$PCy_3 > PEt_3 > PMe_3 > PPh_3 > P(OMe)_3 > P(OPh)_3 > PCl_3 > PF_3$$

Este orden es fácil de entender cuando se considera la electronegatividad de los sustituyentes que están en el átomo de P. La basicidad de una fosfina no está simplemente con la fuerza del enlace M—P en un complejo; por ejemplo, un átomo metálico pobre en electrones forma un enlace más fuerte con una fosfina rica en electrones (básica), mientras que un átomo metálico rico en electrones formará un enlace más fuerte con una fosfina pobre en electrones.

Si en un complejo metal-fosfina también hay ligantes carbonilo, la frecuencia de alargamiento del carbonilo se podrá utilizar para determinar la basicidad del ligante fosfina: este método permite concluir que el PF_3 es tan buen aceptor π como el CO.

La amplia variedad de fosfinas que comúnmente se utilizan en la química organometálica es una prueba de su versatilidad como ligantes: una elección cuidadosa permite controlar las *propiedades estéricas y electrónicas del átomo metálico en un complejo*. *El fósforo-31* (que tiene una abundancia natural de 100%) se observa fácilmente en RMN, y el desplazamiento químico del ^{31}P así como la constante de acoplamiento con el átomo metálico (cuando aplique) proporcionan información considerable acerca del tipo de enlace y la reactividad de un complejo. Como los carbonilos, las fosfinas pueden formar puentes entre dos o tres átomos metálicos, con lo cual se obtiene una gran variedad de formas de enlace.

Ejemplo 21.4 Interpretación de las frecuencias de alargamiento de carbonilos y fosfinas en complejos

(a) ¿Cuál de los dos compuestos isoelectrónicos, $Cr(CO)_6$ y $[V(CO)_6]^-$, tendrá mayor frecuencia de alargamiento? (b) ¿Cuál de los dos compuestos de cromo, $[Cr(CO)_5(PEt_3)]$ y $[Cr(CO)_5(PPh_3)]$ tendrá menor frecuencia de alargamiento de CO? ¿Cuál tendrá mayor distancia de enlace M—C?

Respuesta (a) La carga negativa en el compuesto de V dará lugar a una mayor retrodonación π a los orbitales π^* del CO, comparado con el complejo de Cr. Esta retrodonación provoca un debilitamiento del enlace CO, lo que conlleva a una disminución de la frecuencia de alargamiento; por lo tanto, el complejo de Cr tendrá una mayor frecuencia de estiramiento para el CO. (b) La PEt_3 es más básica que la PPh_3 y, por ende, el complejo de PEt_3 tendrá mayor densidad electrónica en el átomo metálico que el complejo de PPh_3. La mayor densidad electrónica ocasionará una retrodonación más grande y, en consecuencia, una menor frecuencia de alargamiento para el CO y una menor distancia para el enlace M—C.

Autoevaluación 21.4 ¿Cuál de los siguientes compuestos de hierro, $Fe(CO)_5$ y $[Fe(CO)_4(PEt_3)]$, tendrá mayor frecuencia de alargamiento de CO?, ¿cuál tendrá mayor distancia de enlace M—C?

21.7 Complejos con hidruros y dihidrógeno

Puntos clave: El enlace de un átomo de hidrógeno a un átomo metálico es una interacción σ, mientras que el enlace de un ligante dihidrógeno implica retrodonación π.

En los complejos organometálicos, es común encontrar un átomo de hidrógeno enlazado directamente a un metal. En este caso, el hidrógeno se llama **ligante hidruro**. El nombre *hidruro* puede ser malentendido debido a que implica un ligante H^-. Aunque la fórmula H^- puede ser apropiada para la mayoría de los hidruros, como sucede con el $[CoH(PMe_3)_4]$, algunos hidruros tienen un apreciable carácter ácido y se comportan como H^+, como sucede con el $[CoH(CO)_4]$ que tiene un $pk_a = 8.3$. La acidez de los carbonilos organometálicos se describe en la sección 21.18e.

El enlace de un átomo de hidrógeno a un átomo metálico es simple, debido a que en el hidrógeno el único orbital que tiene energía apropiada para el enlace es el H1*s*, así que el enlace M—H puede ser considerado solamente si se toman en cuenta las interacciones σ entre los dos átomos. Los hidruros son fácilmente identificados mediante espectroscopia de RMN debido a que su desplazamiento químico es inusual y ocurre, por lo general, en el intervalo $-50 < \delta < 0$.[2] La espectroscopia de infrarrojo también puede ser útil para identificar hidruros metálicos debido a que éstos generalmente muestran una banda de alargamiento entre los 2 850 y los 2 250 cm^{-1}. La difracción de rayos X, que generalmente proporciona datos valiosos que ayudan a identificar la estructura de materiales cristalinos, tiene poco uso en la identificación de hidruros debido a que la difracción está relacionada con la densidad electrónica y el ligante hidruro sólo puede tener, cuando mucho, dos electrones, mientras que otros átomos poseen muchos más, como el platino, con 78. La difracción de neutrones es un experimento más útil para localizar ligantes hidruro, especialmente si se reemplaza al átomo de hidrógeno con un átomo de deuterio debido a que éste tiene una sección transversal de dispersión de neutrones más grande.

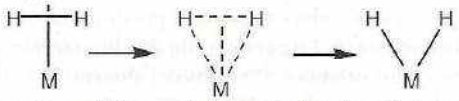
Un enlace M—H se puede producir, a veces, al protonar un compuesto organometálico, como sucede con los carbonilos metálicos neutros y aniónicos (sección 21.18e). Por ejemplo, el ferroceno puede ser protonado con un ácido fuerte para producir un enlace Fe—H:

$$Cp_2Fe + HBF_4 \rightarrow [Cp_2FeH]^+[BF_4]^-$$

Existen hidruros que forman puentes entre átomos, donde un átomo de H puentea a dos o tres átomos metálicos; en estos casos, el enlace se puede tratar de la misma manera como se consideraron los hidruros puente en el diborano, B_2H_6 (sección 2.12).

En el método de conteo de electrones del donador de pares, se consideró que el ligante hidruro contribuye con dos electrones y tiene una sola carga negativa (o sea, es H^-).

Aunque la primera especie organometálica con un hidruro metálico fue descrita en 1931, los primeros complejos formados a partir de hidrógeno gaseoso, H_2, no fueron identificados sino hasta 1984. En este tipo de compuestos, la molécula de dihidrógeno, H_2, forma un enlace lateral con el átomo metálico (en la literatura más antigua, muchas veces se llamaba a tales compuestos *hidruros no clásicos*). Se considera que el enlace del dihidrógeno con el átomo metálico está compuesto por dos diferentes tipos de interacciones: una donación σ de un electrón del enlace H_2 al átomo metálico (**24**) y una retrodonación π del metal al orbital de antienlace σ^* del H—H (**25**). Esta forma de ver el enlace proviene de un gran número de hechos. En particular, conforme aumenta la retrodonación π del metal, la fuerza del enlace H—H disminuye y la estructura tiende a ser como la correspondiente a un dihidruro:



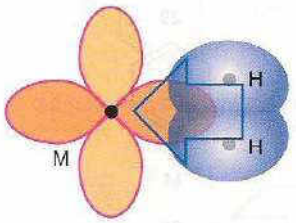
Ahora se reconoce que pueden existir complejos con estructuras intermedias entre estos dos extremos e incluso en algunos casos se puede identificar un equilibrio entre ellos. G. Kubas trabajó con complejos de tungsteno y utilizó la constante de acoplamiento H—D para demostrar que es posible detectar tanto el complejo de dihidrógeno (**26**, $^1J_{HD} = 34$ Hz) como el de dihidruro (**27**, $^2J_{HD} < 2$ Hz) y monitorear la conversión entre uno y otro.

La reacción del dihidrógeno con un metal para formar un dihidruro es un ejemplo de una reacción de *adición oxidativa* (sección 21.22). Algunos microbios contienen enzimas, conocidas como *hidrogenasas*, que poseen centros catalíticos de Fe y Ni para catalizar la rápida oxidación del H_2 y la reducción de H^+ mediante la formación de un intermediario metal-dihidrógeno y especies con hidruros (sección 26.14).

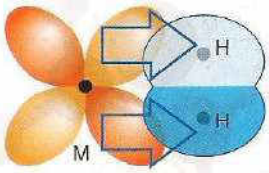
[2] *N. del R.T.*: Como ocurre en muchos otros casos contemplados en este texto, esto solamente será válido si el núcleo de H no se relaja muy rápidamente debido a la presencia de la unión con un metal, o si el compuesto exhibe paramagnetismo.

Tabla 21.4 Ángulos de cono de Tolman (en grados) para algunas fosfinas

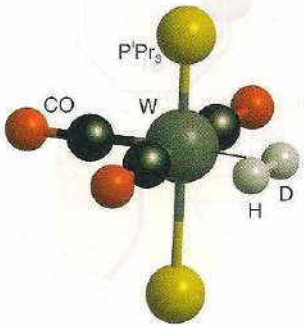
PF_3	104
$P(OMe)_3$	107
PMe_3	118
PCl_3	125
$P(OPh)_3$	127
PEt_3	132
PPh_3	145
PCy_3	169
P^tBu_3	182
$P(o\text{-tol})_3$	193



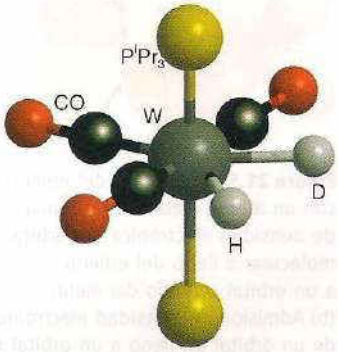
24



25



26



27

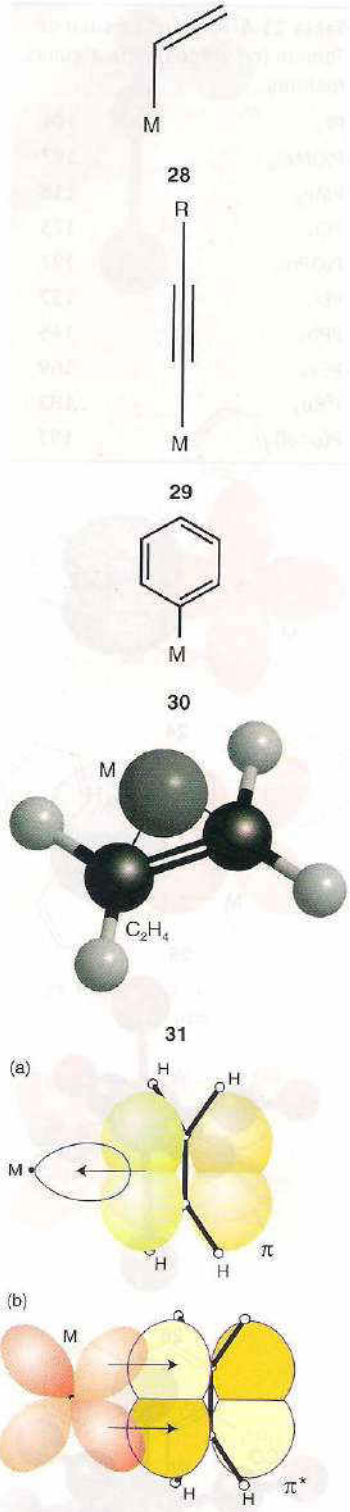


Figura 21.5 Interacción del etileno con un átomo metálico. (a) Donación de densidad electrónica del orbital molecular π lleno del etileno a un orbital σ vacío del metal. (b) Admisión de densidad electrónica de un orbital *d*π lleno a un orbital π* vacío del etileno.

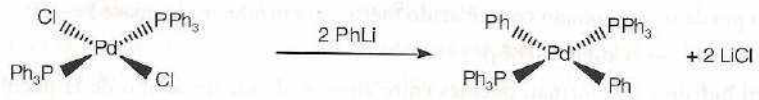
21.8 Ligantes η^1-alquilo, -alquenilo, -alquinilo y -arilo

Punto clave: El enlace metal-ligante con ligantes hidrocarbonados η^1 es una interacción σ.

En química organometálica, es común encontrar grupos alquilo como ligantes. El enlace de estos ligantes no presenta nuevas características: es mejor considerado una simple interacción covalente σ entre el átomo metálico y el átomo de carbono del fragmento orgánico. Los grupos alquilo que tienen un átomo de hidrógeno en un átomo de carbono adyacente a aquel átomo que forma el enlace con el metal son propensos a descomponerse por medio de un proceso que se conoce como β-*eliminación de hidrógeno* (sección 21.25) y, por ello, los grupos alquilo que no puedan reaccionan de esta manera, como el metilo, el bencilo ($CH_2C_6H_5$), el *t*-butilo y el trimetilsililmetilo (CH_2SiMe_3), son más estables que aquellos que pueden presentar esta descomposición, como el etilo.

Los grupos alquenilo (**28**), alquinilo (**29**) y arilo (**30**) pueden enlazarse a un metal de una manera análoga y formar un enlace con el átomo metálico mediante sólo un átomo de carbono, por lo que también se describen como ligantes monohapto (η^1). Aunque estos tres grupos de ligantes podrían aceptar densidad electrónica π en sus orbitales de antienlace, no existe suficiente evidencia de que esto ocurra. Por ejemplo, a pesar de que un grupo η^1-alquinilo se puede considerar análogo al grupo CO, la frecuencia de alargamiento del enlace triple en los complejos de alquinilo cambia poco cuando está enlazado al metal respecto a cuando no lo está. También existen grupos alquilo y arilo que forman puentes. En estos casos, el enlace se puede considerar de la misma manera como se han considerado otros ligantes que forman puentes, con enlaces 3*c*,2*e*.

Los grupos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo se suelen introducir a complejos organometálicos mediante el desplazamiento de un halogenuro del centro metálico, por medio del uso de litio o algún reactivo de Grignard. Por ejemplo:



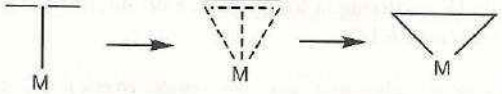
Se considerará que los ligantes alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo son donadores de dos electrones que tienen sólo una carga negativa (por ejemplo, Me^-, Ph^-) en el esquema del conteo de electrones del donador de pares.

21.9 Ligantes η^2-alqueno y alquino

Punto clave: El enlace de un alqueno o un alquino a un átomo metálico se describe mejor como una interacción σ del enlace multiple al átomo metálico y una interacción de retrodonación π del átomo metálico sobre el orbital de antienlace π* del alqueno o alquino.

Es común encontrar alquenos enlazados a centros metálicos: el primer compuesto organometálico que se aisló, la sal de Zeise (**1**), fue uno con etileno. Normalmente, los alquenos forman un enlace lateral con un átomo metálico en el cual los dos átomos del enlace doble quedan equidistantes del metal y los otros grupos del alqueno quedan aproximadamente perpendiculares al plano formado por el átomo metálico y los dos átomos de carbono (**31**). En este arreglo espacial, la densidad electrónica del enlace π C═C se puede donar a un orbital vacío del átomo metálico para formar así un enlace σ. En paralelo con esta interacción, un orbital *d* lleno puede donar densidad electrónica a los orbitales π* vacíos del alqueno para formar un enlace π. Esta descripción recibe el nombre de **modelo de Dewar-Chatt-Duncanson** (figura 21.5), en el que se considera que los η^2-alquenos son ligantes neutros que donan dos electrones.

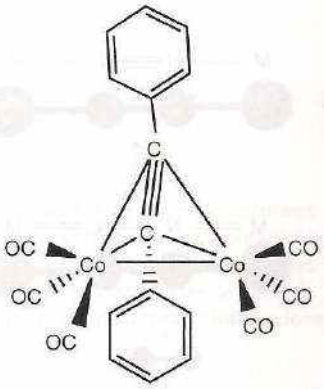
El carácter donador y aceptor parece estar bien balanceado en la mayoría de los complejos de etileno y metales *d*, pero el grado de donación y retrodonación puede ser alterado mediante sustituyentes en el átomo metálico y en el alqueno. Cuando la retrodonación π del átomo metálico aumenta, la fuerza del enlace C═C disminuye debido a que la densidad electrónica se localiza en el orbital de antienlace del C═C y la estructura tiende a ser la de la estructura de un enlace sencillo C—C, conocida como metalociclopropano:



En los dihaptoalquenos en los que sólo hay un pequeño grado de donación electrónica del metal los sustituyentes tienen una ligera inclinación hacia atrás del átomo metálico y la longitud del enlace C═C es sólo ligeramente mayor que la del alqueno libre. Cuando el grado de retrodonación es mayor, los sustituyentes del alqueno se encuentran más hacia atrás respecto al átomo metálico y la longitud del enlace C—C se aproxima a la de un enlace sencillo C—C. Los impedimentos estéricos también pueden forzar a los otros grupos que están como sustituyentes en el alqueno a distanciarse más respecto al átomo metálico.

Los alquinos tienen dos enlaces π y, por lo tanto, son potencialmente donadores de cuatro electrones. Cuando forman un enlace lateral con un solo átomo metálico, el enlace η^2-carbono-carbono es mejor considerado un donador de dos electrones, en los cuales los orbitales π^* aceptan densidad electrónica del átomo metálico de la misma manera como ocurre con los alquenos. Cuando existen grupos que tienen un fuerte carácter electroatractor en el alquino, el ligante se puede comportar como un excelente aceptor π y desplazar otros ligantes como las fosfinas; el compuesto que comúnmente se conoce como acetilendicarboxilato de dimetilo, $CH_3OCOC{\equiv}CCO_2CH_3$, es un buen ejemplo.

Los alquinos sustituidos pueden formar complejos polimetálicos muy estables en los que el alquino puede verse como un donador de cuatro electrones. Un ejemplo es el η^2-difeniletino(hexacarbonil)dicobalto(0), en el cual se puede considerar que uno de los enlaces π dona densidad electrónica a uno de los átomos de Co, mientras que el segundo enlace π se traslapa con el otro (**32**). En este ejemplo, los grupos alquilo o arilo presentes en el alquino imparten estabilidad al complejo al disminuir la tendencia del acetiletino coordinado a participar en reacciones secundarias, como la donación del ligeramente ácido átomo de H acetilénico al átomo metálico.

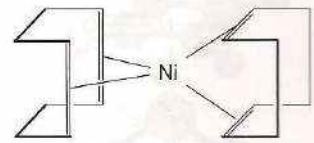


32 $[Co_2(PhC{\equiv}CPh)(CO)_6]$

21.10 Ligantes dieno y polieno no conjugados

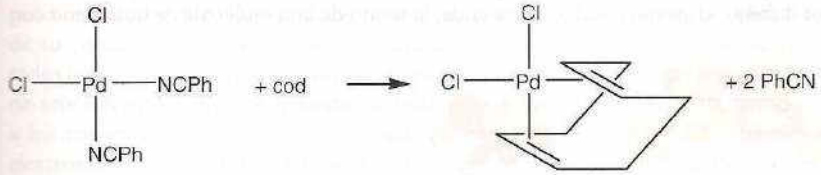
Punto clave: El enlace de los alquenos no conjugados a un átomo metálico se describe mejor como varios enlaces de alquenos, independientes entre sí, al centro metálico.

Los ligantes dieno y polieno no conjugados (—C═C—X—C═C—) también pueden formar enlaces con átomos metálicos. Es más fácil considerarlos como alquenos unidos, pues así no se requieren de nuevos conceptos para entender el tipo de enlace que forman. Como sucede con el efecto quelato en los complejos de coordinación (sección 20.1c), un complejo polieno suele ser más estable que el complejo equivalente con ligantes individuales, debido a que la entropía de disociación del complejo es mucho más pequeña cuando los ligantes libres se pueden mover de forma independiente. Por ejemplo, el bis(η^4-ciclooctа-1,5-dieno)niquel(0) (**33**) es más estable que el correspondiente complejo que contiene cuatro ligantes etileno. El ciclooctа-1,5-dieno (**34**) es un ligante muy común en química organometálica; se le suele llamar *cod* y generalmente se introduce a la esfera de coordinación del metal por medio de simples reacciones de desplazamiento de ligantes. Un ejemplo es:



33 $Ni(cod)_2$

34 Ciclooctа-1, 5-dieno, cod



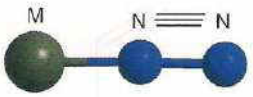
Los complejos metálicos con cod son utilizados comúnmente como materias primas debido a que, en general, producen intermediarios estables. Muchos incluso son lo suficientemente estables para ser aislados y manejados; sin embargo, el cod puede ser desplazado por muchos otros ligantes más fuertes. Por ejemplo, si en una reacción se necesita la molécula $Ni(CO)_4$, que es muy tóxica, se suele generar a partir de $Ni(cod)_2$ *in situ*:

$$Ni(cod)_2](soln) + 4\,CO(g) \rightarrow Ni(CO)_4(soln) + 2\,cod(soln)$$

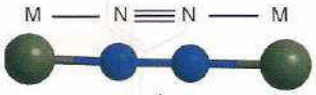
21.11 Dinitrógeno y monóxido de nitrógeno

Puntos clave: El enlace del dinitrógeno a un átomo metálico es muy débil; implica tanto interacciones de donación σ como interacciones aceptoras π; el monóxido de nitrógeno se puede enlazar a un metal de dos maneras diferentes: angular o linealmente.

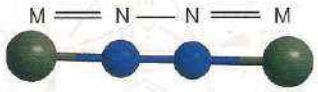
Ni el dinitrógeno, N_2, ni el monóxido de nitrógeno, NO, son ligantes organometálicos en el sentido estricto, aunque algunas veces se encuentran en compuestos organometálicos. El di-



35

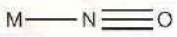


36

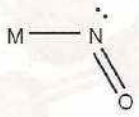


37

38



39



40

nitrógeno es un ligante muy estudiado debido a que los complejos que forma pueden desempeñar un papel en la reducción catalítica de nitrógeno y en la formación de especies más útiles. La mayoría de los complejos con dinitrógeno tienen a este ligante con una hapticidad de uno, η^1-N_2, y en posición terminal, en la que el enlace puede ser considerado igual al ligante isoelectrónico CO (**35**). El dinitrógeno es un donador σ más débil y un aceptor π más débil que el CO y, por lo tanto, tiene un enlace menos fuerte; de hecho, sólo los átomos metálicos que son buenos donadores π pueden enlazarse al N_2. Como sucede con el CO, el ligante N_2 tiene una banda de IR de alargamiento muy distintiva, que se encuentra entre los 2 150 y los 1 900 cm^{-1}.

Una molécula de dinitrógeno puede participar en dos interacciones de enlace y puentear dos átomos metálicos (**36**). Si en este tipo de complejos la retrodonación al nitrógeno es extensa, se puede estimar que el ligante se reduce, de modo formal, a un ligante hidrazina (**37**). En ocasiones, los ligantes dinitrógeno se encuentran enlazados de una manera lateral, como ligantes dihapto (η^2) (**38**). En estos complejos, el ligante es mejor considerado análogo al η^2-alquino. El enlace lateral parece ser particularmente común en los complejos con metales *f*.

El monóxido de nitrógeno (óxido nítrico) es un radical que tiene 11 electrones de valencia. Cuando está enlazado, el NO es llamado *ligante nitrosilo* y puede formar enlaces ya sea de un modo lineal o angular, con átomos metálicos *d*. En el arreglo lineal (**39**), se considera al ligante un catión NO^+, el cual es isoelectrónico con el CO, y el enlace que forma puede ser clasificado de una manera semejante (un donador σ de dos electrones, con una fuerte habilidad de aceptor π). En el arreglo angular (**40**), se estima que el NO se comporta como NO^-, también como un donador de dos electrones. En muchos complejos, el NO puede cambiar su modo de coordinación. Como consecuencia, el cambio del modo lineal al modo angular reduce en 2 el número de electrones en el metal.

21.12 Butadieno, ciclobutadieno y ciclooctatetraeno

Puntos clave: Aunque se pueden entender algunos aspectos del enlace del butadieno y el ciclobutadieno si se tratan como ligantes que contienen dos unidades de alquenos, un entendimiento completo requiere considerar orbitales moleculares. El ciclooctatetraeno forma enlaces en varias formas diferentes; el modo de enlace más común con metales *d* es como un donador η^4, análogo al butadieno.

Es común que se quiera tratar al butadieno y al ciclobutadieno como dos enlaces dobles independientes entre sí; sin embargo, se requiere un enfoque de orbitales moleculares para entender completamente el enlace de estos ligantes debido a que las interacciones ligante-metal son diferentes en ambos casos.

En la figura 21.6 se muestran los orbitales moleculares del sistema π en el butadieno. Los dos orbitales moleculares de menor energía que están ocupados se pueden comportar como donadores hacia el átomo metálico, el más bajo como un donador σ y el siguiente como un donador π. El siguiente orbital molecular en energía que está vacío, el LUMO, puede actuar como aceptor π frente al átomo metálico. Por ende, la unión de una molécula de butadieno con

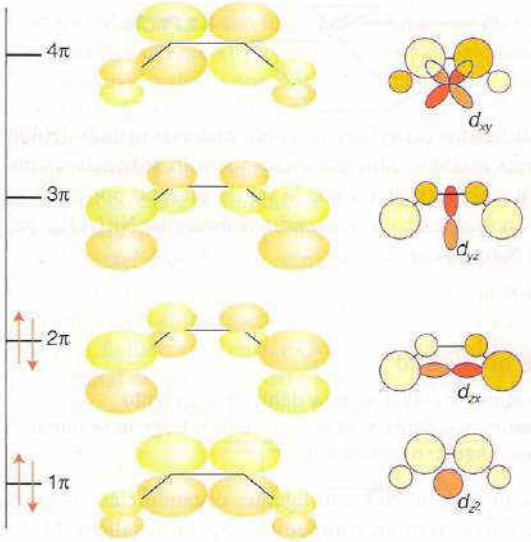


Figura 21.6 Orbitales moleculares del sistema π en el butadieno; también se muestran los orbitales *d* del metal que tienen la simetría apropiada para formar interacciones de enlace.

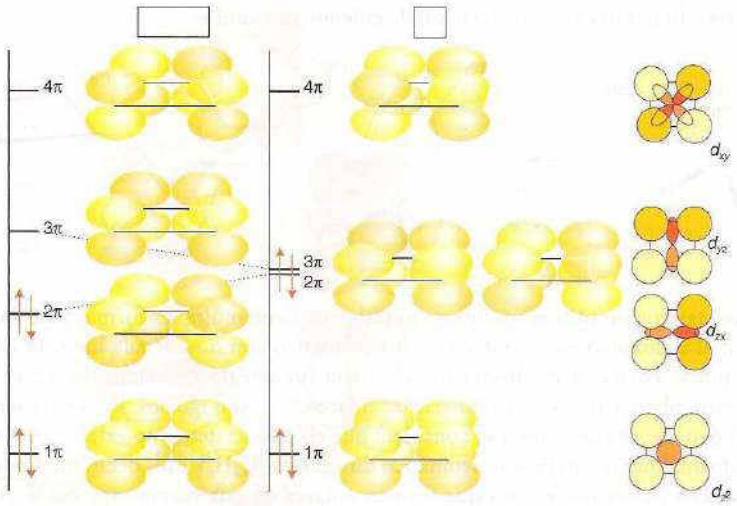
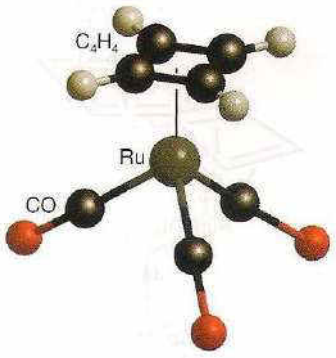


Figura 21.7 Orbitales moleculares del sistema π en el ciclobutadieno; también se muestran los orbitales *d* del metal que tienen la simetría apropiada para formar interacciones de enlace.

un átomo metálico dará lugar a una población de un orbital molecular de enlace que presenta unión entre los dos átomos centrales de C (que tienen, de entrada, un enlace sencillo) y a uno de antienlace entre los átomos de C que tienen, nominalmente, un enlace doble entre ellos. Esta modificación de la densidad electrónica se ve reflejada en un decremento de la longitud del enlace C—C central y en un aumento de la longitud de los enlaces dobles C—C. En teoría, es posible la existencia de una interacción δ de enlace entre el orbital atómico d_{xy} del metal y el orbital molecular con mayor carácter de antienlace del butadieno, sin embargo, ninguna evidencia permite afirmar de forma definitiva que esto suceda. Por lo tanto, el butadieno es considerado un ligante neutro de cuatro electrones en el esquema del conteo de electrones.

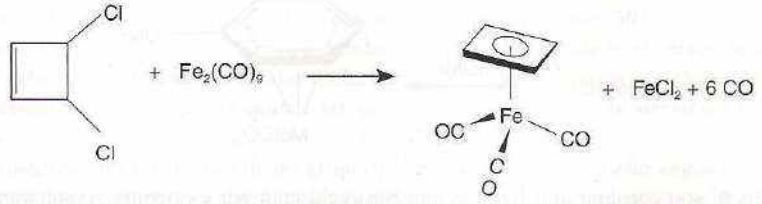
El ciclobutadieno es una molécula de simetría rectangular (D_{2h}) muy inestable cuando se encuentra libre debido a las restricciones impuestas por los ángulos de enlace y a su configuración antiaromática de cuatro electrones; no obstante, se conocen complejos estables con este ligante, entre los cuales figura el $[Ru(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_4)]$ (**41**). Esta especie es una de las muchas en las que la coordinación a un átomo metálico estabiliza la molécula que de otra manera sería inestable.



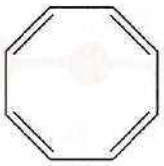
41 $[Ru(C_4H_4)](CO)_3]$

Como resultado de la distorsión respecto a un arreglo con geometría cuadrada,[3] el ciclobutadieno tiene un diagrama de OM similar al butadieno (figura 21.7). La población del LUMO como resultado de la retrodonación conlleva a la existencia de mayor interacción de enlace en los lados largos de la molécula rectangular del ciclobutadieno, lo cual genera una tendencia hacia un arreglo geométrico cuadrado (D_{4h}). Si el ciclobutadieno acepta formalmente dos electrones del átomo metálico, tendrá seis electrones π, tres orbitales moleculares ocupados y ninguna razón para distorsionar su geometría cuadrada; además, dos de sus orbitales moleculares de su configuración ahora aromática son degenerados. Debido a que se ha encontrado que todos los complejos metálicos con ciclobutadieno son cuadrados, esta configuración electrónica de seis electrones debe representar al enlace. Esta visión del enlace ha llevado a considerar a los complejos de ciclobutadieno como complejos del dianión $R_4C_4^{2-}$ (un donador de seis electrones), aunque la forma más común de considerar al ciclobutadieno es como un ligante neutro de cuatro electrones. Una vez más, es posible establecer una interacción δ de enlace entre el orbital atómico d_{xy} y el orbital molecular de mayor carácter antienlazante del butadieno, aunque tampoco existe evidencia definitiva de que esto se presente.

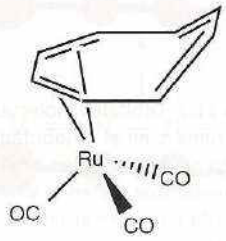
Debido a que el ciclobutadieno es inestable, el ligante debe ser generado en presencia del metal al que se quiera coordinar. Esta síntesis puede ser llevada a cabo en una diversidad de formas. Un método consiste en deshalogenar un ciclobuteno halogenado:



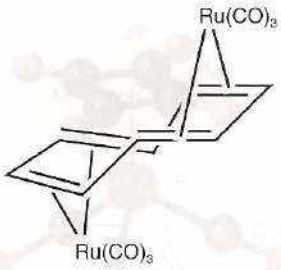
[3] Esta distorsión se puede ver como un ejemplo orgánico del efecto de Jahn–Teller (sección 19.1h).



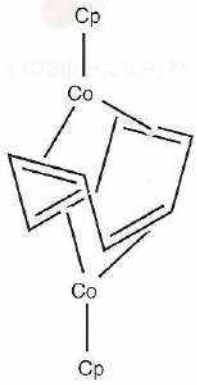
42 Ciclooctatetraeno



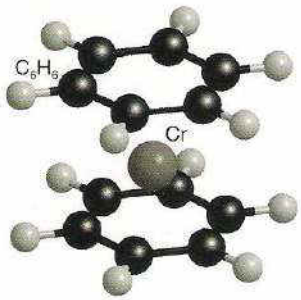
43 $[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$



44

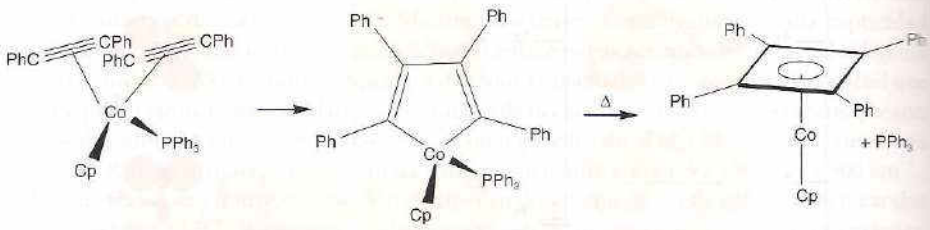


45



46

Otro procedimiento es la dimerización de etilenos sustituidos:



El ciclooctatetraeno (**42**) es un ligante grande que tiene múltiples formas de enlace. Como sucede con el ciclobutadieno, también es antiaromático como molécula libre. El ciclooctatetraeno se puede enlazar a un átomo metálico con un arreglo η^8-octahapto, en el que tiene una geometría plana y todas las distancias de enlace C—C son iguales. De forma semejante al ciclobutadieno, en esta geometría se considera que el ciclooctatetraeno extrae dos electrones y se vuelve (formalmente) un ligante aromático dinegativo $[C_8H_8]^{2-}$ (es decir, un donador de 10 electrones). Los ciclooctatetraenos que forman enlaces en esta forma rara vez se encuentran en compuestos metálicos *d* y generalmente se hallan sólo con lantánidos y actínidos (sección 22.10), como por ejemplo en el bis(η^8-ciclooctatetraenilo)uranio(IV), $[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$, comúnmente llamado *uranoceno*, donde hay dos ligantes dinegativos como éstos.

La forma más común de enlace de los ciclooctatetraenos en los compuestos con metales *d* es como un ligante plegado η^4-C_8H_8 (**43**), donde la parte enlazante del ligante se puede tratar como un butadieno. También son posibles las formas de enlace similares a puentes, como (**44**) y (**45**).

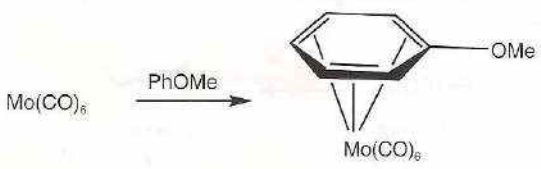
21.13 Benceno y otros arenos

Punto clave: Considerar los orbitales moleculares del benceno conlleva a tener en cuenta la existencia de una interacción de retrodonación σ significativa en el enlace entre el benceno y un átomo metálico.

Si se estima que el benceno tiene tres enlaces dobles localizados, cada enlace doble podrá comportarse como un ligante y la molécula como un ligante tridentado η^6. Se puede considerar que un compuesto como el bis(η^6-benceno)cromo (**46**) está compuesto por seis enlaces dobles hexacoordinados (cada uno dona dos electrones) enlazados a un átomo metálico d^6, con lo que se obtiene un total de 18 electrones de valencia para el complejo octaédrico. El bis(η^6-benceno)cromo es un compuesto que existe y resulta, además, muy estable (puede manejarse en el aire y sublima sin descomponerse). Aunque esta visión simplificada del enlace es un primer paso hacia el entendimiento de su estructura, una imagen más completa debe considerar los orbitales moleculares implicados en el enlace.

La perspectiva de los orbitales moleculares π en el benceno implica la existencia de tres orbitales de enlace y tres de antienlace. Si se considera una sola molécula de benceno enlazada a un solo metal y sólo se toman en cuenta los orbitales *d*, la interacción más fuerte será una interacción σ entre el orbital molecular a_1 del benceno, el de mayor carácter enlazante, y el orbital metálico d_{z^2}; será posible además formar enlaces π entre los otros dos orbitales moleculares de enlace del benceno y los orbitales d_{zx} y d_{yz}. La retrodonación del átomo metálico al benceno sólo es posible como una interacción δ entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} del metal y los orbitales e_2 de antienlace del benceno. En la figura 21.8 se muestran estas interacciones.

Los complejos con arenos hexahapto (η^6) son bastante fáciles de sintetizar, y se obtienen a menudo refluyendo un compuesto con tres ligantes reemplazables por un areno:



Los arenos η^6 son considerados ligantes neutros que donan seis electrones y, estéricamente, se suele considerar que ocupan tres posiciones de coordinación en el metal.

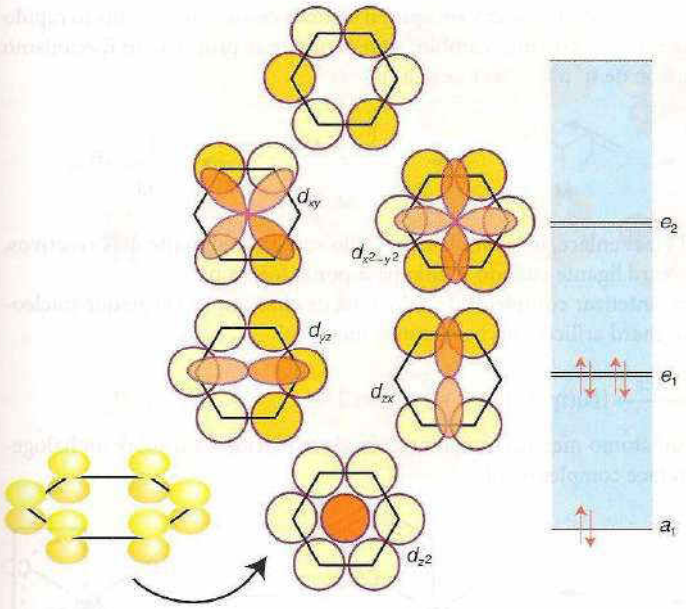
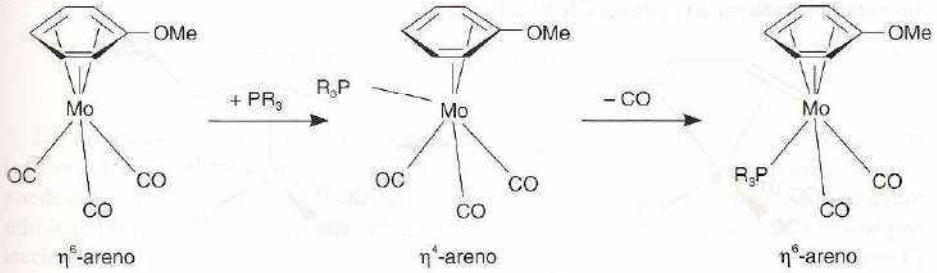


Figura 21.8 Orbitales moleculares del sistema π en el benceno; también se muestran los orbitales *d* del metal que tienen la simetría apropiada para formar interacciones de enlace.

Un intermediario de reacción de los complejos de η^6-arenos frecuentemente citado es aquél que se ha "desplazado" hacia un η^4, el cual sólo dona cuatro electrones al metal y, por lo tanto, permite que se lleve a cabo una reacción de sustitución sin pérdida inicial de un ligante:

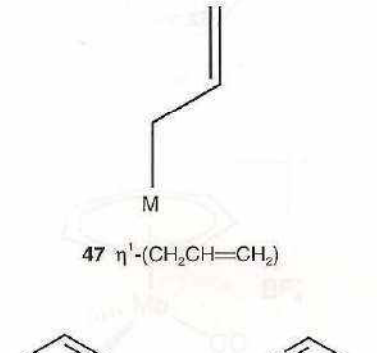


También se conocen η^2-arenos, que son análogos a los η^2-alquenos y que desempeñan un papel importante en la activación de arenos por complejos metálicos.

21.14 El ligante alilo

Puntos clave: Al considerar los orbitales moleculares de los complejos de η^3-alilo se alcanza una estructura en la que las dos distancias de enlace C—C resultan ser idénticas; debido a que el tipo de enlace del ligante alilo es muy variable, los complejos de η^3-alilo tienen generalmente una reactividad muy alta.

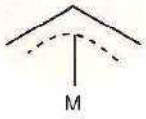
El ligante alilo, $CH_2{=}CH{-}CH_2^-$, puede enlazarse a un átomo metálico en dos configuraciones distintas. Como un ligante η^1 (**47**), se debe considerar igual que un grupo η^1-alquilo (*es decir*, como un donador de dos electrones con una sola carga negativa); sin embargo, el ligante alilo también puede utilizar su enlace doble como un donador adicional de dos electrones y actuar como un ligante η^3 (**48**) (un donador de cuatro electrones con una sola carga negativa). El ligante η^3-alilo se puede concebir como una forma resonante entre dos estructuras (**49**). Como la evidencia experimental indica la existencia de una estructura simétrica, generalmente se dibuja con una línea punteada que representa todos los electrones de enlace (**50**).



47 η^1-$(CH_2CH{=}CH_2)$

48 **49**

$\eta^3(CH_2CH{=}CH_2)$



50 η^3-$(CH_2CH{=}CH_2)$

Como en el caso del benceno, para entender de modo más detallado el enlace de los grupos alilo, se deben considerar los orbitales moleculares del fragmento orgánico (figura 21.9). Con esta consideración, es fácil ver que el arreglo geométrico totalmente simétrico es la forma correcta.

Los sustituyentes terminales de un grupo η^3-alilo forman un pequeño ángulo con el plano que forman los tres carbonos involucrados en el enlace y tendrán una posición *sin* (**51**) o *anti* (**52**), lo cual depende de su posición relativa con respecto al hidrógeno central. Es común

51 *sin*

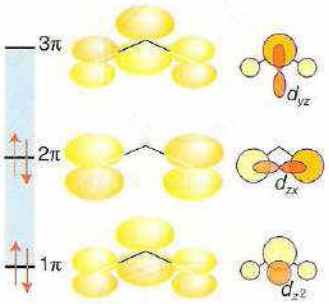


Figura 21.9 Orbitales moleculares del sistema π en el grupo alilo ($CH_2CHCH_2^-$); también se muestran los orbitales *d* del metal que tienen la simetría apropiada para formar interacciones de enlace.

52 *anti*

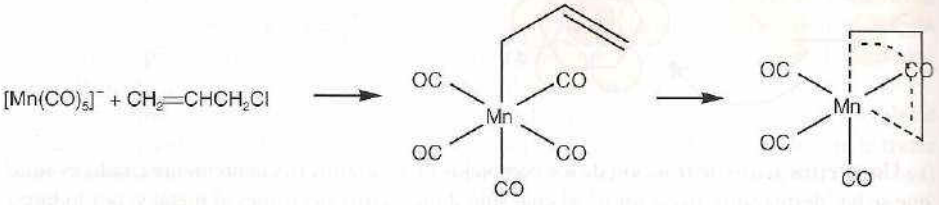
observar un intercambio entre los grupos *anti* y *sin*, que en algunos casos es un equilibrio rápido en la escala de RMN. Para explicar este intercambio, generalmente se propone un mecanismo que implica la transformación de η^3 a η^1 y de nuevo a η^3:

Debido a esta flexibilidad en el enlace, los complejos η^3-alilo son generalmente más reactivos, ya que pueden enlazarse a otro ligante cuando el alilo pasa por la forma η^1.

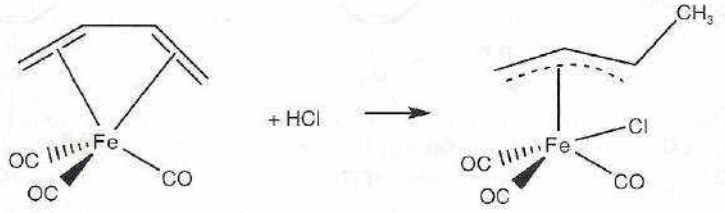
Hay muchas rutas para sintetizar complejos de alilo. Una de ellas implica el ataque nucleofílico de un reactivo de Grignard arílico a un halogenuro metálico:

$$2\ C_3H_5MgBr + NiCl_2 \xrightarrow{\text{Éter}} [Ni(\eta^3\text{-}C_3H_3)_2] + 2\ MgBrCl$$

El ataque nucleofílico de un átomo metálico con un estado de oxidación bajo sobre un halogenuiro de alilo también produce complejos alilo:



Asumiendo que el centro metálico no se protona directamente, la protonación de un complejo con butadieno genera un complejo de η^3-alilo:



21.15 Ciclopentadieno y cicloheptatrieno

Puntos clave: La forma común del enlace η^5 de un ligante ciclopentadienilo puede ser entendida en términos de la donación σ y π del fragmento orgánico al metal y retrodonación δ; a su vez, el cicloheptatrieno forma comúnmente complejos η^6, o η^7 si interviene el cation aromático tropilo, $(C_7H_7)^+$.

El ciclopentadieno, C_5H_6, es un hidrocarburo que tiene una acidez media, gracias a lo cual puede ser desprotonado para formar el anión ciclopentadienilo, $C_5H_5^-$. La estabilidad del anión ciclopentadienilo puede entenderse si se toma en cuenta que los seis electrones en su sistema π lo vuelven aromático. La deslocalización de estos seis electrones da lugar a una estructura cíclica con cinco distancias de enlace equivalentes. Como ligante, el grupo ciclopentadienilo, comúnmente denotado como Cp, ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de la química organometálica y continúa siendo el arquetipo de todos los ligantes poliénicos cíclicos. Ya se ha comentado el papel del ferroceno (4) que ha tenido en el desarrollo de la química organometálica. Se conocen múltiples de compuestos metálicos con ciclopentadienilos y ciclopentadienilos sustituidos. Algunos compuestos presentan al grupo $C_5H_5^-$ como un ligante monohapto, en cuyo caso se trata como un η^1-alquilo; otros contienen al grupo $C_5H_5^-$ como un ligante trihapto, en cuyo caso se trata como un grupo η^3-alilo; sin embargo, lo más usual es que el grupo $C_5H_5^-$ esté presente como un ligante pentahapto, enlazado a través de los cinco carbonos del anillo.

En este texto se tratará al grupo η^5-$C_5H_5^-$ como un donador de seis electrones. Formalmente, la donación de electrones al metal proviene de los orbitales moleculares llenos a_1 (enlace σ) y e_1 (enlace π) (figura 21.10), con una retrodonación δ proveniente de los orbitales e_2, d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, del átomo metálico. Como se verá en la sección 21.19, los ligantes Cp coordinados se comportan como si mantuviesen su estructura aromática de seis electrones.

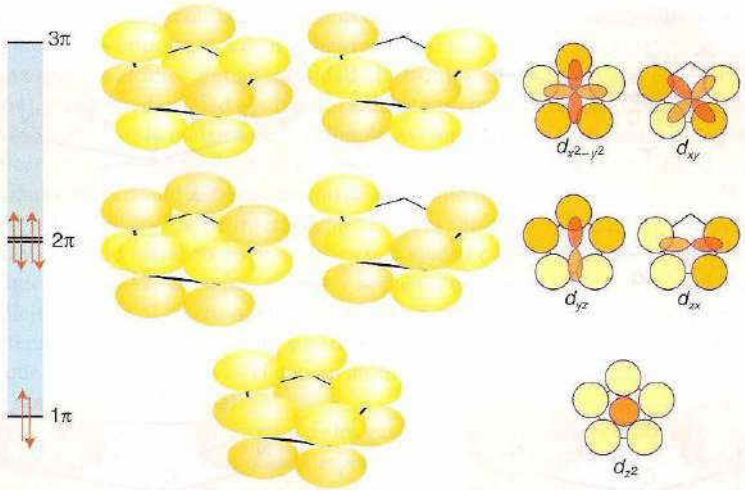
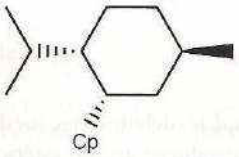
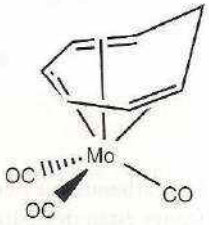


Figura 21.10 Orbitales moleculares del sistema π en el ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$); también se muestran los orbitales *d* del metal que tienen la simetría apropiada para formar interacciones de enlace.

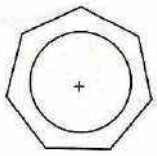


53 *neo*-Mentilciclopentadienilo

54 Cicloheptatrieno



55

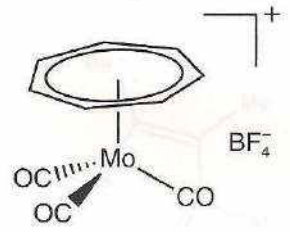


56

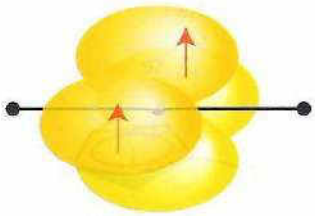
Las propiedades electrónicas y estéricas del ciclopentadieno se pueden modificar mediante la inserción de grupos electroatractores y electrodonadores en el anillo de cinco miembros y se puede aumentar su volumen con sustituciones adicionales. El ligante pentametilciclopentadienilo (Cp*) suele utilizarse para proveer mayor densidad electrónica en el ligante y mayor protección estérica del átomo metálico. Frecuentemente se añaden grupos quirales a los grupos Cp para que los complejos puedan ser usados en reacciones estereoselectivas: el grupo *neo*-mentilo (**53**) es uno de los grupos más empleados con ese fin.

La síntesis, las propiedades y la reactividad de los compuestos que contienen al ligante ciclopentadienilo se verán, con mayor detalle, en la sección 21.19.

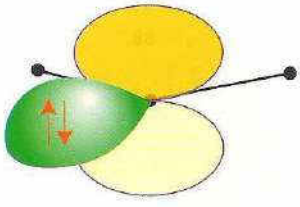
El cicloheptatrieno, C_7H_8 (**54**), puede formar complejos η^6 como (**55**), que pueden ser vistos como complejos en los que hay tres moléculas de η^2-alqueno enlazadas a un átomo metálico. La abstracción de un hidruro de estos complejos forma complejos η^7 con el catión aromático de seis electrones tropilo, $(C_7H_7)^+$ (**56**), como el complejo (**57**). En los complejos con η^7-tropilo, todas las distancias de enlace entre los carbonos son iguales; el enlace sobre el átomo metálico y la retrodonación del metal son similares a aquellas de los complejos con ciclopentadienilos.



57



58



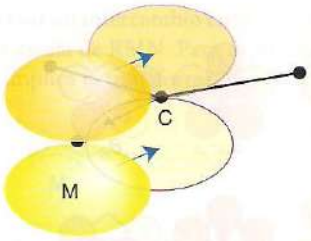
59

21.16 Carbenos

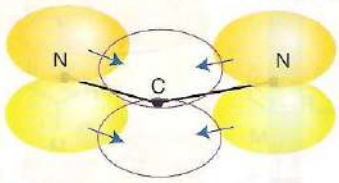
Puntos clave: Se considera que los complejos que contienen carbenos de Fischer y Schrock tienen un enlace doble metal-carbono y una fuerte retrodonación π proveniente del metal, mientras que los carbenos *N*-heterocíclicos se consideran complejos en los que existe un enlace sencillo metal-carbono y una retrodonación π mínima.

El carbeno, CH_2, sólo tiene seis electrones alrededor del átomo de C y, en consecuencia, es muy reactivo. También existen otros carbenos sustituidos que son sustancialmente menos reactivos y se pueden comportar como ligantes ante átomos metálicos.

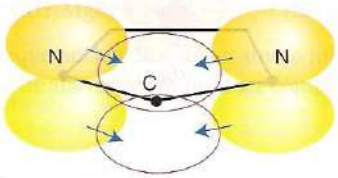
En principio, los carbenos pueden tener dos distintas configuraciones electrónicas: una con un arreglo lineal en el que los dos grupos enlazados al átomo de carbono y los dos electrones restantes estén desapareados y ocupen dos orbitales *p* (**58**), o un arreglo angular entre los dos grupos en el que los dos electrones restantes estén apareados y exista un orbital *p* vacío (**59**).



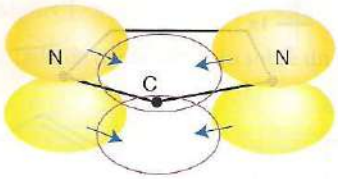
60



61



62



62

Los carbenos que tienen un arreglo lineal se llaman *carbenos triplete* (debido a que los dos electrones están desapareados y $S = 1$) y se favorecen cuando se introducen grupos estéricamente muy voluminosos en el átomo del carbeno. Los carbenos que tienen un arreglo angular se conocen como *carbenos singulete* (los dos electrones están apareados y $S = 0$) y son la forma normal que adoptan los carbenos. El par electrónico que está en el carbono de un carbeno singulete es apropiado para formar un enlace con un átomo metálico, con lo que se forma un enlace del ligante al metal. El orbital *p* vacío que está sobre el átomo de carbono puede entonces aceptar densidad electrónica del metal y así estabilizar al carbono pobre en electrones (**60**). Por razones históricas, los carbenos que forman enlaces con átomos metálicos de esta manera se llaman **carbenos de Fischer** y se representan mediante un enlace doble metal-carbono. El átomo de C de los carbenos de Fischer es deficiente en electrones y, en consecuencia, es fácilmente atacado por nucleófilos. Cuando la retrodonación al átomo de C es muy fuerte, el carbeno puede volverse rico en electrones y ser propenso al ataque de electrófilos. Los carbenos de este tipo se conocen como **carbenos de Schrock**, en honor a quien los descubrió.

Más recientemente, se ha reportado de manera frecuente el uso de los llamados **carbenos *N*-heterocíclicos** (NHC) como ligantes. En un NHC hay dos átomos de nitrógeno que están adyacentes al átomo de carbono del carbeno; si se considera que el par libre del nitrógeno tiene un predominante carácter *p*, los nitrógenos formarán fuertes interacciones como donadores π y estabilizarán al carbeno (**61**). El que los dos nitrógenos y el carbono pertenezcan a un anillo ayuda a estabilizar al carbeno, por lo que los anillos de cinco miembros son comunes (**62**). Se puede alcanzar una estabilidad adicional si existe un enlace doble en el anillo, ya que éste provee dos electrones adicionales que pueden ser considerados parte de una estructura aromática resonante de seis electrones (**63**). El enlace de un ligante NHC a un metal se considera actualmente una fuerte donación σ del carbono con mínima retrodonación π del átomo metálico.

21.17 Alcanos, hidrógenos agósticos y gases nobles

Punto clave: Los alcanos pueden donar densidad electrónica de los enlaces sencillos C—H a un átomo metálico y, en ausencia de otros donadores, incluso la densidad electrónica de un átomo de un gas noble puede permitirle comportarse como un ligante.

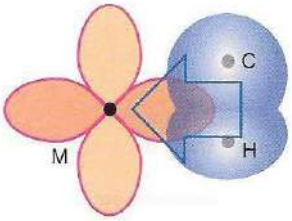
Por medio de fotólisis se pueden formar intermediarios metálicos altamente reactivos a los que se pueden coordinar, en ausencia de otros ligantes, alcanos y gases nobles. Estas especies fueron identificadas por primera vez en la década de 1970 en metano sólido o en matrices de gases nobles y se consideró que sólo eran curiosidades de laboratorio; sin embargo, ambas

especies han sido recientemente caracterizadas en su totalidad, en solución, y ahora se catalogan como intermediarios importantes de muchas reacciones.

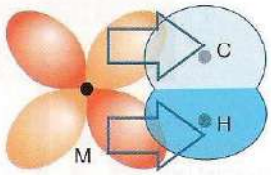
Se estima que los alcanos donan densidad electrónica desde un enlace σ C—H al átomo metálico (**64**), y aceptan densidad electrónica π del átomo metálico en su orbital σ^*, como el dihidrógeno (**65**). Aunque la mayoría de los complejos con alcanos tienen tiempos de vida cortos, ya que el alcano se desplaza fácilmente, en 1998 se pudo identificar en su totalidad el complejo de ciclopentano (**66**) en solución, por medio de experimentos de RMN.

También se han observado las interacciones entre el enlace C—H de un ligante previamente coordinado y el átomo metálico. Estas especies se conocen como interacciones **agósticas** C—H, del griego que significa *sujetar a uno mismo*, y se piensa que confieren una estabilidad adicional a los complejos debido al efecto quelato. Se conocen muchos ejemplos de compuestos en los que hay interacciones agósticas, como sucede en (**67**). Aunque están enlazados débilmente, se considera que cada interacción C—H con un átomo metálico (ya sea una interacción agóstica o no) aporta dos electrones al metal.

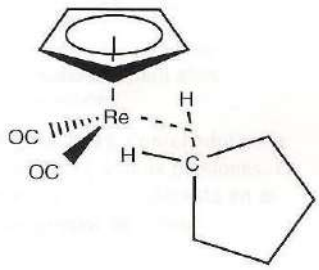
Aunque no es muy común, los átomos de los gases nobles se pueden comportar como ligantes frente centros metálicos. Por medio de la espectroscopia de IR se han identificado numerosos complejos con Kr y Xe, mientras que el complejo de Xe (**68**), que tiene una vida relativamente larga, se ha podido caracterizar en solución con espectroscopia de RMN. Estos complejos son estables sólo en ausencia de mejores ligantes (como los alcanos). Los gases nobles se consideran formalmente ligantes neutros que donan dos electrones.



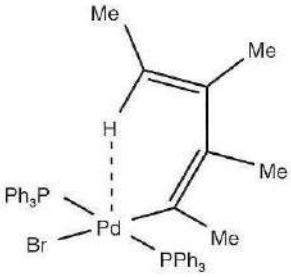
64



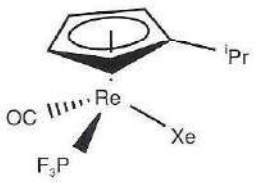
65



66



67



68

Ejemplo 21.5 Contabilidad de electrones en los complejos

¿Cuál de los siguientes compuestos tiene 18 electrones: (a) el compuesto agóstico de Pd (**67**) o (b) [^{i}Pr-CpRe(CO)(PF_3)Xe] (**68**)?

Respuesta (a) Se considera que tanto el ligante η^1-alquenilo como los ligantes bromuro son donadores de dos electrones con una sola carga negativa, mientras que los PPh_3 se consideran ligantes neutros donadores de dos electrones. Como el complejo es de Pd(II), se tienen ocho electrones más. El número total de electrones, antes de tener en cuenta la interacción agóstica, es $(4 \times 2) + 8 = 16$. Se puede considerar que la interacción agóstica dona otros dos electrones, lo que conduce a tener un compuesto con 18 electrones. (b) El ligante ^{i}Pr-Cp es catalogado un donador de seis electrones con una sola carga negativa, mientras que los ligantes CO, PF_3 y Xe se consideran, cada uno, ligantes neutros donadores de dos electrones. Esto implica que el Re debe tener un número de oxidación de +1 y que provee seis electrones más. El número total de electrones es $6 + 2 + 2 + 2 + 6 = 18$.

Autoevaluación 21.5 Demuestre que tanto el (a) [(η^6-C_7H_8)$Mo(CO)_3$] (**55**) como el (b) [(η^7-C_7H_7)$Mo(CO)_3$]$^+$ (**57**) son especies que tienen 18 electrones.

Compuestos

El análisis anterior de los ligantes y sus formas de enlace sugiere que existen múltiples compuestos organometálicos que pueden tener 16 o 18 electrones de valencia. Aunque este libro no tiene como objetivo un estudio detallado de todos estos compuestos, se examinarán algunos tipos o clases de compuestos debido a que su estudio permite entender las estructuras y las propiedades de muchos otros compuestos que se pueden derivar a partir de ellos. Por lo tanto, a partir de esta sección se considerarán las estructuras, el enlace y las reacciones de los carbonilos metálicos, ya que históricamente fueron responsables del establecimiento de la química organometálica del bloque *d*. Luego se considerarán los compuestos sándwich y finalmente se describirán las estructuras y las reacciones típicas de los clusters de compuestos metálicos.

21.18 Carbonilos del bloque *d*

Estos carbonilos se han estudiado extensamente desde que fue descubierto el primer compuesto de este tipo, el tetracarbonilníquel, en 1890. El interés en los compuestos carbonilo no se ha detenido, y se han desarrollado muchos procesos industriales basados en compuestos carbonílicos intermediarios.

(a) Carbonilos homolépticos

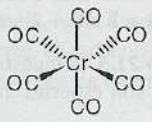
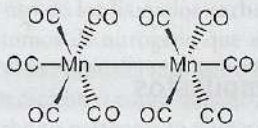
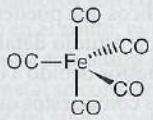
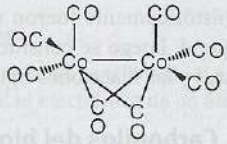
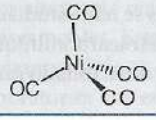
Puntos clave: Los carbonilos de los elementos de los grupos 6 a 10 en el periodo 4 obedecen la regla de los 18 electrones; sus estructuras tienen, alternadamente, uno y dos átomos metálicos y un número de ligantes CO decreciente.

Un **complejo homoléptico** es aquel que sólo tiene un tipo de ligante. Se pueden preparar carbonilos metálicos homolépticos de la mayoría de los metales *d*, pero aquellos de paladio y de platino son tan inestables que sólo existen a bajas temperaturas. No se conocen carbonilos metálicos neutros simples para cobre, plata y oro ni para ninguno de los miembros del grupo 12. Los carbonilos metálicos son precursores sintéticos muy útiles para sintetizar otros compuestos organometálicos y se utilizan tanto en síntesis orgánica como en catálisis a nivel industrial.

La regla de los 18 electrones ayuda a sistematizar las fórmulas de los carbonilos metálicos. Como se muestra en la tabla 21.5, las estructuras de los carbonilos de los elementos de los grupos 6 a 10 que están en el periodo 4 tienen, alternadamente, uno y dos átomos metálicos y un número decreciente de ligantes CO. Los elementos de los grupos impares forman carbonilos dinucleares, ya que estos elementos tienen un número impar de electrones de valencia y, por lo tanto, se dimerizan formando enlaces metal-metal (M—M). La disminución en el número de ligantes CO de izquierda a derecha en el periodo concuerda con la necesidad por una menor cantidad de ligantes CO para cumplir la regla de los 18 electrones. El carbonilo de vanadio, $V(CO)_6$, es una excepción, ya que sólo tiene 17 electrones de valencia y se encuentra estéricamente impedido para dimerizarse; sin embargo, se reduce con rapidez al anión de 18 electrones $V(CO)_6^-$.

Las moléculas de carbonilos metálicos generalmente tienen una forma bien definida, simple y simétrica, en la que los ligantes CO se acomodan y dejan entre ellos la mayor cantidad de espacio libre, como la distribución de pares de electrones en el modelo de RPECV. Así, los hexacarbonilos del grupo 6 son octaédricos, el pentacarbonilhierro(0) tiene una geometría de dipirámide trigonal, el tetracarbonilníquel(0) es tetraédrico y el decacarbonildimanganeso(0) consiste en dos grupos $Mn(CO)_5$, cada uno con una geometría de pirámide cuadrada, unidos por medio de un enlace metal-metal. También se pueden encontrar carbonilos puente; por ejemplo, un isómero del octacarbonildicobalto(0) tiene un enlace metal-metal puenteado por CO.

Tabla 21.5 Fórmulas y conteo de electrones para algunos carbonilos de metales de la serie 3*d* (periodo 4)

Grupo	Fórmula	Electrones de valencia		Estructura
6	$Cr(CO)_6$	Cr	6	
		6(CO)	12	
			18	
7	$Mn_2(CO)_{10}$	Mn	7	
		5(CO)	10	
		M—M	1	
			18	
8	$Fe(CO)_5$	Fe	8	
		5(CO)	10	
			18	
9	$Co_2(CO)_8$	Co	9	
		4(CO)	8	
		M—M	1	
			18	
8	$Ni(CO)_4$	Ni	10	
		4(CO)	8	
			18	

(b) Síntesis de carbonilos homolépticos

Puntos clave: Algunos carbonilos metálicos se pueden sintetizar directamente por medio de una reacción directa, pero se requieren altas presiones y temperaturas; los carbonilos metálicos se forman comúnmente por carbonilación reductiva.

Los dos métodos principales para la síntesis de carbonilos monometálicos son la combinación de monóxido de carbono con un metal finamente dividido y la reducción de una sal metálica en presencia de monóxido de carbono bajo presión. Muchos carbonilos polimetálicos se sintetizan a partir de carbonilos monometálicos.

Mond, Langer y Quinke descubrieron que la combinación directa de níquel y monóxido de carbono produce tetracarbonilníquel(0), $Ni(CO)_4$:[4]

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \xrightarrow{30^\circ C,\ 1\ atm\ CO} Ni(CO)_4(l)$$

El tetracarbonilníquel(0) es, de hecho, el carbonilo metálico que se sintetiza de manera más rápida por este método, mientras que otros carbonilos metálicos, como el $Fe(CO)_5$, se forman más lentamente. Estos carbonilos metálicos suelen sintetizarse a altas presiones y temperaturas (figura 21.11):

$$Fe(s) + 5\,CO(g) \xrightarrow{200^\circ C,\ 200\ atm} Fe(CO)_5(l)$$

$$2\,Co(s) + 8\,CO(g) \xrightarrow{150^\circ C,\ 35\ atm} Co_2(CO)_8(s)$$

La reacción directa no resulta un método de síntesis práctico para los carbonilos del resto de los metales *d*, así que se utiliza la **carbonilación reductiva**, que es la reducción de una sal o complejo metálico en presencia de CO. Los agentes reductores que se utilizan varían de metales activos como aluminio y sodio a compuestos de alquilaluminio, H_2 e incluso CO:

$$CrCl_3(s) + Al(s) + 6\,CO(g) \xrightarrow{AlCl_3,\ benceno} AlCl_3(soln) + Cr(CO)_6(soln)$$

$$3\,Ru(acac)_3(soln) + H_2(g) + 12\,CO(g) \xrightarrow{150^\circ C,\ 200\ atm,\ CH_3OH} Ru_3(CO)_{12}(soln) + \cdots$$

$$Re_2O_7(s) + 17\,CO(g) \xrightarrow{250^\circ C,\ 350\ atm} Re_2(CO)_{10}(s) + 7\,CO_2(g)$$

(c) Propiedades de los carbonilos homolépticos

Puntos clave: Todos los carbonilos mononucleares son volátiles; todos los carbonilos mononucleares y muchos polinucleares son solubles en disolventes hidrocarbonados; los carbonilos polinucleares poseen colores.

Los carbonilos de hierro y níquel son líquidos a temperatura y presión ambiente, pero los demás carbonilos comunes son sólidos. Todos los carbonilos mononucleares son volátiles; sus presiones de vapor a temperatura ambiente van de aproximadamente 50 kPa para el tetracarbonilníquel(0) a aproximadamente 10 Pa para el hexacarboniltungsteno(0). La alta volatilidad del $Ni(CO)_4$, junto con su extremadamente alta toxicidad, implica que se necesiten medidas de precaución inusuales para su uso y manejo. Aunque los otros carbonilos son menos tóxicos, también se debe evitar su inhalación y el contacto con la piel.

Debido a que son no polares, todos los carbonilos mononucleares y muchos polinucleares son solubles en disolventes hidrocarbonados. La excepción más evidente entre los carbonilos comunes es el nonacarbonildihierro(0), $[Fe_2(CO)_9]$, que tiene una presión de vapor muy baja y es insoluble en disolventes con los que no reacciona. En contraste, el $[Mn_2(CO)_{10}]$ y el $[Co_2(CO)_8]$, son solubles en disolventes hidrocarbonados y subliman rápidamente.

La mayoría de los carbonilos mononucleares son incoloros o tienen un color muy pálido. Los carbonilos polinucleares tienen colores fuertes y la intensidad del color aumenta con el número de átomos metálicos en el complejo. Por ejemplo, el pentacarbonilhierro(0) es un líquido color paja, el nonacarbonildihierro(0) forma escamas de color dorado y el dodecacarboniltrihierro(0) es un compuesto de color verde oscuro que parece negro en estado sólido. Los colores de los

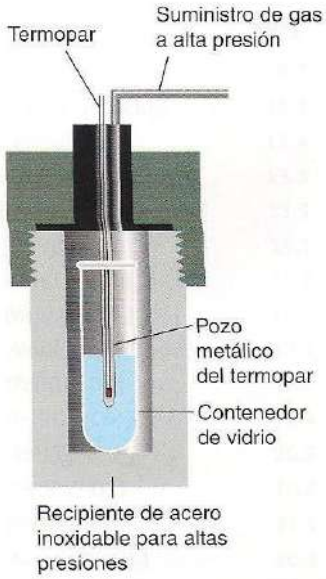


Figura 21.11 Contenedor para reacciones a altas presiones. La mezcla de reacción está en el contenedor de vidrio.

[4] L. Mond, C. Langer y F. Quinke descubrieron el $Ni(CO)_4$ mientras estudiaban la corrosión del níquel en válvulas en un proceso que implicaba al CO gaseoso. Rápidamente aplicaron su descubrimiento al desarrollo de un nuevo proceso industrial para separar níquel del cobalto. El centenario de este importante descubrimiento se celebró con un volumen especial del *J. Organomet. Chem.*, 1990, **383**, que está dedicado a la química de los carbonilos metálicos.

carbonilos polinucleares provienen de las transiciones electrónicas entre orbitales que están muy localizados en el metal.

Las reacciones principales del centro metálico de un carbonilo metálico simple son la sustitución (sección 21.21), la oxidación, la reducción y la condensación en clusters (sección 21.20d). En algunos casos, el mismo ligante CO también está sujeto al ataque de nucleófilos o electrófilos.

(d) Oxidación y reducción de carbonilos

Puntos clave: La mayoría de los carbonilos metálicos se pueden reducir a carbonilatos metálicos; algunos carbonilos metálicos se desproporcionan en presencia de un ligante muy básico y producen el catión ligado y un anión carbonilato; los carbonilos metálicos son susceptibles a la oxidación por aire, y los enlaces metal-metal pueden sufrir una ruptura oxidativa.

La mayoría de los complejos neutros de los carbonilos metálicos se puede reducir a una forma aniónica conocida como **carbonilato metálico.** En los carbonilos monometálicos, la reducción de dos electrones está acompañada generalmente de la pérdida de un ligante CO, que abandona la estructura llevándose su par de electrones, conservándose así los 18 electrones:

$$2\,Na + Fe(CO)_5 \xrightarrow{THF} (Na^+)_2[Fe(CO)_4]^{2-} + CO$$

El carbonilato metálico contiene Fe con un número de oxidación de –2 y se oxida rápidamente en el aire. La deslocalización de la carga negativa en los ligantes carbonilos se confirma por la observación de una banda baja de alargamiento de CO alrededor de los 1730 cm^{-1} en el espectro de IR. Los carbonilos polinucleres, que obedecen la regla de los 18 electrones mediante la formación de enlaces M—M, generalmente son disociados por agentes reductores fuertes. El producto también obedece la regla de los 18 electrones, así que se obtiene un carbonilato mononuclear mononegativo:

$$2\,Na + (OC)_5Mn\text{-}Mn(CO)_5 \xrightarrow{THF} 2\,Na[Mn(CO)_5]$$

Algunos carbonilos metálicos se desproporcionan en presencia de un ligante muy básico para producir un catión y un carbonilato. Gran parte de la fuerza motriz de esta reacción es la estabilidad del catión metálico cuando se encuentra rodeado de ligantes muy básicos. El octacarbonildicobalto(0) es muy susceptible a este tipo de reacción cuando se expone a una buena base de Lewis, como la piridina (py):

$$3\,[Co_2^{(0)}(CO)_8] + 12\,py \rightarrow 2\,[Co^{(+2)}(py)_6][Co^{(-1)}(CO)_4]_2 + 8\,CO$$

También puede suceder que el ligante CO se oxide en presencia de un ligante OH^- muy básico, dando como resultado final la reducción del centro metálico:

$$3\,[Fe^{(0)}(CO)_5] + 4\,OH^- \rightarrow [Fe_3^{(-2/3)}(CO)_{11}]^{2-} + CO_3^{2-} + 2\,H_2O + 3\,CO$$

Los compuestos carbonílicos que sólo tienen 17 electrones son particularmente susceptibles a la reducción para producir carbonilatos de 18 electrones.

Los carbonilos metálicos son susceptibles de ser oxidados por el aire. Aunque la oxidación no controlada produce el óxido metálico y CO o CO_2, son de mayor interés para la química organometálica las reacciones controladas que dan lugar a la formación de halogenuros organometálicos. Una de las más simples es el rompimiento oxidativo de un enlace M—M:

$$[(OC)_5Mn^{(0)} - Mn^{(0)}(CO)_5] + Br_2 \rightarrow 2\,[Mn^{(+1)}Br(CO)_5]$$

En consonancia con la pérdida de densidad electrónica en el metal provocada por la llegada del halógeno, las frecuencias de alargamiento del CO del producto son significativamente más altas que aquellas del $[Mn_2(CO)_{10}]$.

(e) Basicidad de los carbonilos metálicos

Puntos clave: Es posible protonar el centro metálico de la mayoría de los compuestos organometálicos; la acidez de la forma protonada depende de los ligantes unidos al metal.

Es posible protonar el centro metálico de muchos compuestos organometálicos. Los carbonilatos metálicos presentan muchos ejemplos de esta basicidad:

$$[Mn(CO)_5]^- + H^+ \rightarrow [MnH(CO)_5](s)$$

La afinidad de los carbonilatos metálicos por el protón varía (tabla 21.6). Se observa que cuanto más negativo sea el anión, mayor será su basicidad de Brønsted y, por lo tanto, menor será la acidez de su ácido conjugado (el hidruro del carbonilo metálico).

Como se mencionó en la sección 21.7, los complejos M—H del bloque *d* son llamados comúnmente *hidruros*, lo que refleja la asignación del número de oxidación de –1 al átomo de H enlazado al átomo metálico; sin embargo, la mayoría de los hidruros de los carbonilos metálicos de los metales que están en la derecha del bloque *d* son ácidos de Brønsted. La acidez de Brønsted de un hidruro de un carbonilo metálico es reflejo de la fuerza aceptora π de un ligante CO, que estabiliza la base conjugada. Así, mientras que el $[CoH(CO)_4]$ es ácido, el $[CoH(PMe_3)_4]$ tiene carácter de hidruro. En contraste con los compuestos con hidrógeno del bloque *p*, la acidez de Brønsted de los compuestos M—H del bloque *d* disminuye al descender en un grupo.

Los carbonilos metálicos neutros (como el pentacarbonilhierro, $[Fe(CO)_5]$) se pueden protonar en ácido concentrado en ausencia de aire; la basicidad de Brønsted de un átomo metálico con un número de oxidación cero se asocia a la presencia de electrones *d* de no enlace. Los compuestos que tienen enlaces metal-metal, como los clusters (sección 21.20), son incluso más fáciles de protonar; aquí, la basicidad de Brønsted se asocia con la rápida protonación de los enlaces M—M para producir un enlace formal de 3*c*, 2*e*, como en el diborano:

$$[Fe_3(CO)_{11}]^{2-} + H^+ \rightarrow [Fe_3H(CO)_{11}]^-$$

El puente M—H—M es, por mucho, el modo más común en que el hidrógeno forma puentes en clusters.

La basicidad del metal tiene usos provechosos en la síntesis de gran variedad de compuestos organometálicos; por ejemplo, se pueden insertar grupos alquilo y acilo a átomos metálicos mediante la reacción entre un halogenuro de alquilo o de acilo con un carbonilo metálico aniónico:[5]

$$[Mn(CO)_5]^- + CH_3I \rightarrow [Mn(CH_3)(CO)_5] + I^-$$

$$[Co(CO)_4]^- + CH_3COI \rightarrow [Co(COCH_3)(CO)_4] + I^-$$

Para formar enlaces M—M se puede utilizar una reacción similar con los halogenuros organometálicos:

$$[Mn(CO)_5]^- + [ReBr(CO)_5] \rightarrow [(OC)_5Mn - Re(CO)_5] + Br^-$$

Tabla 21.6 Constantes de acidez de los hidruros de los metales *d* en acetonitrilo a 25° C

Hidruro	pK_a
$[CoH(CO)_4]$	8.3
$[CoH(CO)_3P(OPh)_3]$	11.3
$[Fe(H)_2(CO)_4]$	11.4
$[CrH(Cp)(CO)_3]$	13.3
$[MoH(Cp)(CO)_3]$	13.9
$[MnH(CO)_5]$	15.1
$[CoH(CO)_3PPh_3]$	15.4
$[WH(Cp)(CO)_3]$	16.1
$[MoH(Cp^*)(CO)_3]$	17.1
$[Ru(H)_2(CO)_4]$	18.7
$[FeH(Cp)(CO)_2]$	19.4
$[RuH(Cp)(CO)_2]$	20.2
$[Os(H)_2(CO)_4]$	20.8
$[ReH(CO)_5]$	21.1
$[FeH(Cp^*)(CO)_2]$	26.3
$[WH(Cp)(CO)_2PMe_3]$	26.6

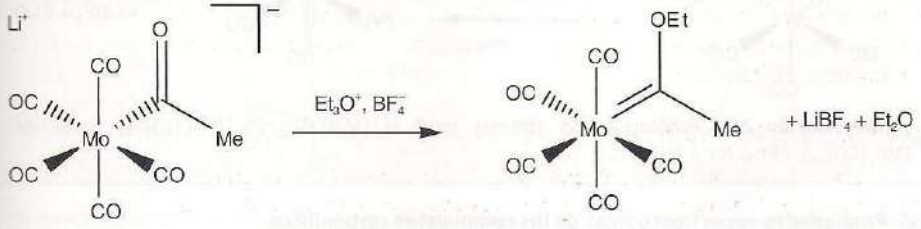
(f) Reacciones del ligante CO

Puntos clave: El átomo de C del CO es susceptible al ataque de nucleófilos si está enlazado a un átomo metálico que es pobre en electrones; a su vez, el átomo de O del CO es susceptible de un ataque electrofílico si forma parte de un carbonilo rico en electrones.

El átomo de C del CO es susceptible al ataque de nucleófilos si está enlazado a un átomo metálico que no sea rico en electrones; así, los carbonilos terminales que tengan frecuencias de alargamiento de CO altas son susceptibles al ataque de nucleófilos. Los electrones *d* de estos carbonilos metálicos neutros o catiónicos no están extensivamente deslocalizados sobre el átomo de C del carbonilo y, por lo tanto, ese átomo puede ser atacado por agentes ricos en electrones. Por ejemplo, los nucleófilos fuertes (como el metil litio, sección 10.11) atacan al CO de muchos compuestos neutros que tienen carbonilos metálicos:

$$\tfrac{1}{4}[Li_4(CH_3)_4] + [Mo(CO)_6] \rightarrow Li[Mo(COCH_3)(CO)_5]$$

El compuesto acilado aniónico que se obtiene reacciona con reactivos carbocatiónicos para generar un producto estable y fácil de manejar:



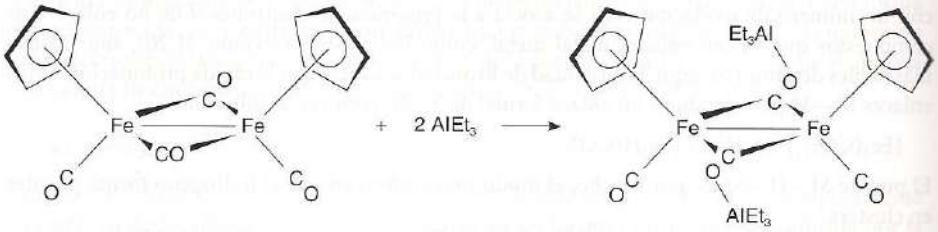
[5] *N. del R. T.*: Algunos derivados de Co(I) supernucleofílico experimentan este mismo proceso. Para el caso de un ligante acilo, véase por ejemplo R. Álvarez, A. Cabrera, G. Espinosa-Pérez, S. Hernández Ortega, L. Velasco, B. Esquivel. *Transition Metal Chem.* 2002, 27, 213.

El producto de esta reacción, que tiene un enlace M=C, es un carbeno de Fischer (sección 21.16). El ataque de un nucleófilo sobre el átomo de C es también importante en el mecanismo de disociación de carbonilos metálicos inducida por hidróxidos:

$$[(OC)_nM(CO)] + OH^- \rightarrow [(OC)_nM(COOH)]^-$$

$$[(OC)_nM(COOH)]^- + 3\ OH^- \rightarrow [M(CO)_n]^{2-} + CO_3^{2-} + 2\ H_2O$$

En los carbonilos ricos en electrones existe una considerable densidad electrónica deslocalizada sobre el ligante CO. Como consecuencia, en algunos casos el átomo de O del ligante CO es susceptible al ataque de electrófilos. Una vez más, los datos del espectro de IR indican cuándo se puede esperar que ocurra esta reacción, ya que las bajas frecuencias de alargamiento del CO señalan la existencia de una retrodonación significativa al ligante CO y, por lo tanto, una apreciable densidad electrónica sobre el átomo de O. Así, el átomo de O de un carbonilo puente es particularmente susceptible al ataque de electrófilos:



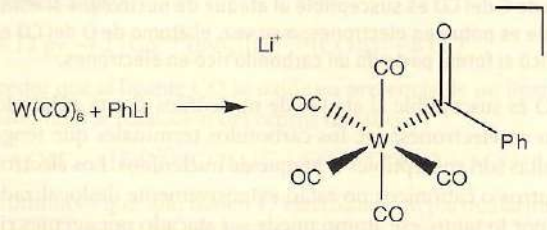
La introducción de un electrófilo en el oxígeno del ligante CO, como sucede en la estructura anterior, promociona reacciones de inserción migratoria y reacciones de ruptura del C—O.

En la sección 21.24 se estudiará la facilidad con que se llevan a cabo reacciones de inserción migratoria en algunos carbonilos metálicos con sustituyentes alquilo para producir ligantes acilo, —(CO)R.

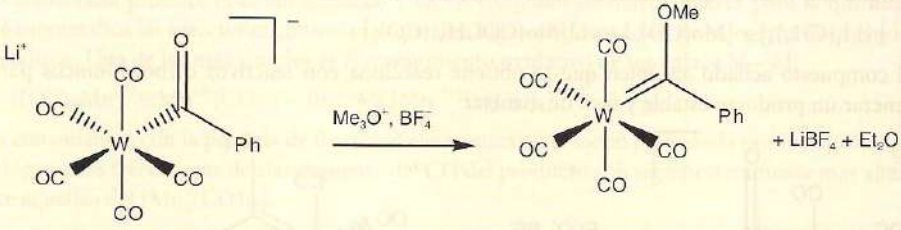
Ejemplo 21.6 Conversión del CO a ligantes carbeno y acilo

Proponga una serie de reacciones para la formación de $[W(C(OCH_3)Ph)(CO)_5]$, a partir de hexacarboniltungsteno(0) y otros reactivos de su elección.

Respuesta Los ligantes CO en el hexacarboniltungsteno(0) son susceptibles al ataque de nucleófilos, y la reacción con fenil litio debe producir un intermediario C-fenilado:



El anión que se forma puede reaccionar con un carbono electrofílico para producir una especie en la que se ha introducido un grupo alquilo en el átomo de O del ligante CO:



Autoevaluación 21.6 Proponga una síntesis para el $[Mn(CO)_4(PPh_3)(COCH_3)]$ a partir de $[Mn_2(CO)_{10}]$, PPh_3, Na y CH_3I.

(g) Propiedades espectroscópicas de los compuestos carbonílicos

Puntos clave: La frecuencia de alargamiento del CO disminuye cuando el CO actúa como aceptor π; los ligantes donadores causan que la frecuencia de alargamiento del CO disminuya conforme aportan electrones al metal; la técnica de RMN de ^{13}C tiene menor uso debido a que muchos compuestos con carbonilos son fluxionales en la escala de tiempo de la RMN.

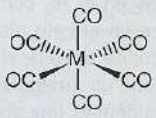
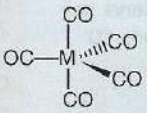
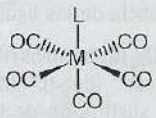
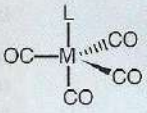
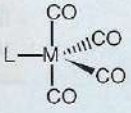
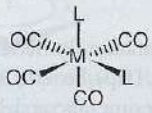
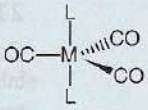
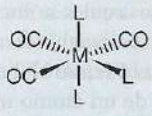
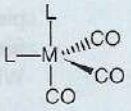
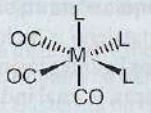
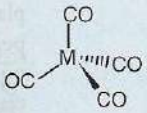
La espectroscopia de infrarrojo y la espectroscopia de RMN de ^{13}C son utilizadas ampliamente para determinar el arreglo de los átomos en compuestos que tienen carbonilos metálicos, ya que se observan señales separadas para todos los CO no equivalentes de un compuesto. Los espectros de RMN generalmente contienen información estructural más detallada que los espectros de IR, siempre y cuando la molécula no sea fluxional (las escalas de tiempo de las transiciones en RMN y en IR son diferentes, sección 6.5e); sin embargo, los espectros de IR son, por lo general, más fáciles de obtener y resultan particularmente útiles para seguir el avance de las reacciones. La mayoría de las bandas de alargamiento del CO se presentan en el intervalo de los 2 100 a los 1 700 cm^{-1}, una región que suele estar libre de bandas debidas a grupos orgánicos. Tanto el intervalo en el que aparecen las frecuencias de alargamiento del CO (figura 21.4) como el número de bandas asignables a ligantes CO (tabla 21.7) son importantes para hacer inferencias acerca de la estructura de los compuestos.

69

70

La teoría de grupos permite predecir el número de alargamientos activos de CO tanto en los espectros de IR como en los de Raman. Si los ligantes CO no están relacionados por un centro de inversión o por un eje terciario o algún otro eje de rotación de mayor simetría, una molécula con *N* ligantes CO tendrá *N* bandas de absorción debidas al alargamiento de CO. Por lo tanto, un grupo OC—M—CO con una geometría angular (con sólo un eje secundario de simetría) tendrá dos absorciones en el infrarrojo debido a que tanto el alargamiento simétrico (**69**) como el alargamiento asimétrico (**70**) causan que el momento dipolar eléctrico cambie y, en consecuencia, son activas en el IR. Las moléculas con una alta simetría tienen menos bandas que ligantes CO, de manera que en un grupo OC—M—CO simétrico y lineal sólo se observará una banda de IR en la región de alargamiento del CO (asociada al modo de alargamiento asimétrico de los dos ligantes CO), debido a que el alargamiento simétrico deja inalterado el momento

Tabla 21.7 Relación entre la estructura de un complejo con carbonilos y el número de bandas de alargamiento de CO en su espectro de IR

Complejo	Isómero	Estructura	Grupo puntual	Número de bandas*	Complejo	Isómero	Estructura	Grupo puntual	Número de bandas*
$M(CO)_6$			O_h	1	$M(CO)_5$			D_{3h}	2
$M(CO)_5L$			C_{4v}	3†	$M(CO)_5$	*ax*		C_{3v}	3§
$M(CO)_4L_2$	*Trans*		D_{4h}	1	$M(CO)_4L$	*ec*		C_{2v}	4
$M(CO)_4L_2$	*cis*		C_{2v}	4‡	$M(CO)_3L_2$	*trans*		D_{3h}	1
$M(CO)_3L_3$	*mer*		C_{2v}	3‡	$M(CO)_3L_2$	*cis*		C_s	3
$M(CO)_3L_3$	*fac*		C_{3v}	2	$M(CO)_4$			T_d	1

* El número de bandas IR que se esperan en la región del alargamiento del CO está basado en las reglas de selección formales y, en algunos casos, se observarán menos bandas, tal como se explica a continuación.
† Si el arreglo de cuatro ligantes CO está en el mismo plano que el átomo metálico, se observarán dos bandas.
‡ Si los ligantes CO *trans* son casi colineales, se observará una banda menos.
§ Si el arreglo de tres ligantes CO es casi planar, sólo se observarán dos bandas.

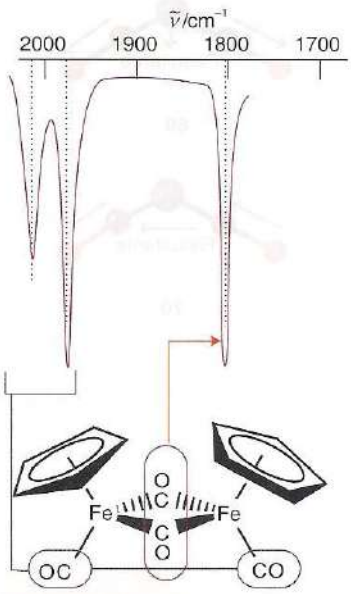


Figura 21.12 Espectro de infrarrojo del $[Fe_2(Cp)_2(CO)_4]$. Nótese los dos alargamientos de los CO terminales que aparecen a altas frecuencias y la absorción a frecuencias más bajas que se deben a los ligantes CO puente. Aunque debido a la baja simetría del compuesto se esperaría obtener dos bandas para los CO puente, sólo se observa una banda ya que los dos grupos CO puente son casi colineales.

dipolar eléctrico total. Como se muestra en la figura 21.12, las posiciones de los ligantes CO en un compuesto metálico con carbonilos pueden ser más simétricas que lo sugerido por el grupo puntual de todo el compuesto y, por lo tanto, se observarán menos bandas de las que predice la teoría de grupos. La espectroscopia Raman puede ser muy útil para asignar estructuras debido a que las reglas de selección complementan aquellas del IR (secciones 6.4b y 7.9). En consecuencia, para un grupo OC—M—CO simétrico y lineal, el modo de alargamiento simétrico de los dos ligantes CO se observa en el espectro Raman.

Como se mencionó en la sección 21.5, la espectroscopia infrarroja también es útil para distinguir entre ligantes los CO terminales (M—CO), ligantes CO puente (μ_2-CO) y ligantes CO que forman puentes entre tres átomos metálicos (μ_3-CO). También se puede utilizar para determinar el orden de la tendencia de aceptor π que tienen los otros ligantes presentes en el complejo.

Cuando una molécula cambia su estructura en una escala de tiempo más rápida de lo que la técnica de RMN puede resolver, en el espectro se observa sólo una señal promedio de todas las que se esperaría observar para una estructura dada. Aunque este fenómeno es muy común en los espectros de RMN de compuestos organometálicos, no se observa sin embargo en los espectros de IR ni Raman. Un ejemplo de esta diferencia es el $Fe(CO)_5$, para el cual la señal de RMN muestra una sola línea a $\delta = 210$, mientras que los espectros IR y Raman son consistentes con una estructura de dipirámide trigonal.

Ejemplo 21.7 Determinación de la estructura de un carbonilo mediante datos de IR

El complejo $[Cr(CO)_4(PPh_3)_2]$ tiene una banda de absorción en IR muy fuerte a 1889 cm^{-1} y dos bandas muy débiles en la región donde aparece el alargamiento del grupo CO. ¿Cuál es la estructura probable de este compuesto? (Las frecuencias de alargamiento del CO son menores que en el correspondiente compuesto de hexacarbonilo, debido a que las fosfinas son mejores donadores σ y peores aceptores π que el CO.)

Respuesta Un hexacarbonilo disustituido puede existir tanto en una configuración *cis* como en una *trans*. En el isómero cis, los cuatro ligantes CO están en un ambiente de baja simetría (C_{2v}) y, por lo tanto, se deben observan cuatro bandas en el IR, como se indica en la tabla 21.7. En el isómero *trans*, los cuatro ligantes CO tienen un arreglo plano cuadrado (D_{4h}) y, en consecuencia, sólo se espera una banda en la región donde aparece el alargamiento del grupo CO (tabla 21.7). Los datos indican que el compuesto tiene un arreglo en el que los ligantes CO están *trans*, porque es razonable asumir que las bandas débiles que aparecen son un reflejo de la ligera distorsión de la simetría D_{4h} debida a la presencia de los ligantes PPh_3.

Autoevaluación 21.7 El espectro de IR del $[Ni_2(\eta^5\text{-}Cp)_2(CO)_2]$ tiene un par de bandas de alargamiento de CO, una en 1857 cm^{-1} (fuerte) y otra en 1897 cm^{-1} (débil). Indique si este compuesto contiene ligantes CO terminales, puente o ambos (la sustitución de los ligantes η^5-C_5H_5 por ligantes CO da lugar a pequeños corrimientos en las frecuencias de alargamiento de CO para un ligante CO terminal).

21.19 Metalocenos

Como se ha mencionado, los compuestos con ciclopentadienilo tienen con frecuencia una estabilidad remarcable. El descubrimiento del ferroceno, $(Cp)_2Fe$, en 1951, fue el responsable de renovar el interés en el campo de los compuestos organometálicos del bloque *d*. Muchos complejos con Cp constan de dos sistemas de anillos entre los cuales se encuentra un metal, como si fuera un sándwich. Por su trabajo con los "compuestos sándwich" (formalmente **metalocenos**), Wilkinson y Fischer fueron galardonados en 1972 con el Premio Nobel.

Si se imagina a un metaloceno como un sándwich de un átomo metálico entre dos anillos planos de carbono, se podrá considerar que los compuestos con η^4-ciclobutadieno, η^5-ciclopentadienilo, η^6-arenos, η^7-tropilo (C_7H_7), η^8-ciclooctatrieno e incluso con η^3-ciclopropeno pueden ser clasificados como metalocenos. Cuando estos ligantes forman complejos, las distancias de enlace carbono-carbono de los anillos son idénticas, lo cual indica que cada ligante tiene una configuración aromática; de esta manera, podemos concebir que el η^3-ciclopropeno$^+$ aporta dos electrones π; el η^4-ciclobutadieno^{2-}, el η^5-ciclopentadienilo$^-$, los η^6-arenos y el η^7-tropilo$^+$, cada uno, seis electrones π; y el η^8-ciclooctatrienilo^{2-} 10 electrones π. Esta forma de visualizar la estructura de los metalocenos no concuerda del todo con ninguno de los dos sistemas de conteo de electrones, aunque está mucho más cercana al método del donador de pares.

Cuando se estudió la manera en la que se enlazan ligantes tales como el grupo ciclopentadienilo, se abordaron algunos aspectos de la estructura y la reactividad de algunos metalocenos; en esta sección se estudiarán, con mayor profundidad, aspectos acerca de su reactividad y enlace.

(a) Síntesis y reactividad de compuestos con ciclopentadienilos

Puntos clave: La desprotonación del ciclopentadieno produce un precursor muy conveniente para la formación de compuestos metálicos con ciclopentadienilo; los grupos ciclopentadienilo enlazados se comportan como compuestos aromáticos que pueden participar en reacciones electrofílicas de Friedel-Crafts.

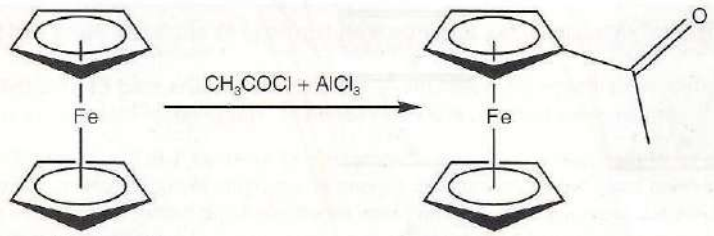
El ciclopentadienuro de sodio es un material de partida muy común para la preparación de compuestos con ciclopentadienilo. Se puede preparar de una manera conveniente por medio de la reacción entre el sodio metálico y ciclopentadieno en una solución de tetrahidrofurano:

$$2\,Na + 2\,C_5H_6 \xrightarrow{THF} 2\,Na[C_5H_5] + H_2$$

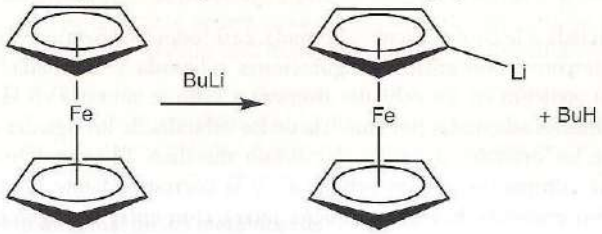
El ciclopentadienuro de sodio puede hacerse reaccionar con halogenuros de los metales *d* para producir metalocenos. El ciclopentadieno es lo suficientemente ácido como para ser desprotonado también por el hidróxido de potasio en solución y así, se puede preparar ferroceno con un mínimo de requerimientos:

$$2\,KOH + 2\,C_5H_6 + FeCl_2 \xrightarrow{dmso} Fe(C_5H_5)_2 + 2\,H_2O + 2\,KCl$$

Debido a su gran estabilidad, los compuestos a 18 electrones del grupo 8 ferroceno, rutoceno y osmoceno, mantienen el enlace metal-ligante incluso en condiciones severas, así que es posible llevar a cabo una gran variedad de modificaciones en los ligantes ciclopentadienilo. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo reacciones similares a las de los hidrocarburos aromáticos simples, como la acilación de Friedel–Crafts:



También es posible reemplazar un H por un Li en el anillo C_5H_5:



Como se puede deducir, el producto litiado es una materia prima excelente para la síntesis de una gran cantidad de compuestos con sustituyentes en el anillo. Dicha propiedad hace que este metaloceno se parezca a los compuestos organolitiados simples (sección 10.11). La mayoría de los complejos Cp de otros metales también puede participar en reacciones similares a estos dos tipos, en los que el anillo de cinco miembros se comporta como un sistema aromático.

(b) Enlace en los complejos bis(ciclopentadienil)metal

Puntos clave: El diagrama de orbitales moleculares para el enlace en los complejos bis(Cp) metálicos muestra que los orbitales frontera no tienen un carácter predominante de enlace ni de antienlace; por lo tanto, es posible la existencia de complejos que no obedezcan la regla de los 18 electrones.

En la figura 21.13 se muestra el diagrama de energía de los orbitales moleculares del ferroceno, y aunque no se han establecido los detalles del enlace, este diagrama es consistente con una gran cantidad de observaciones experimentales. Este diagrama se refiere a una configuración eclipsada (D_{5h}) del complejo, que en fase gaseosa está a unos 4 kJ mol^{-1} por debajo

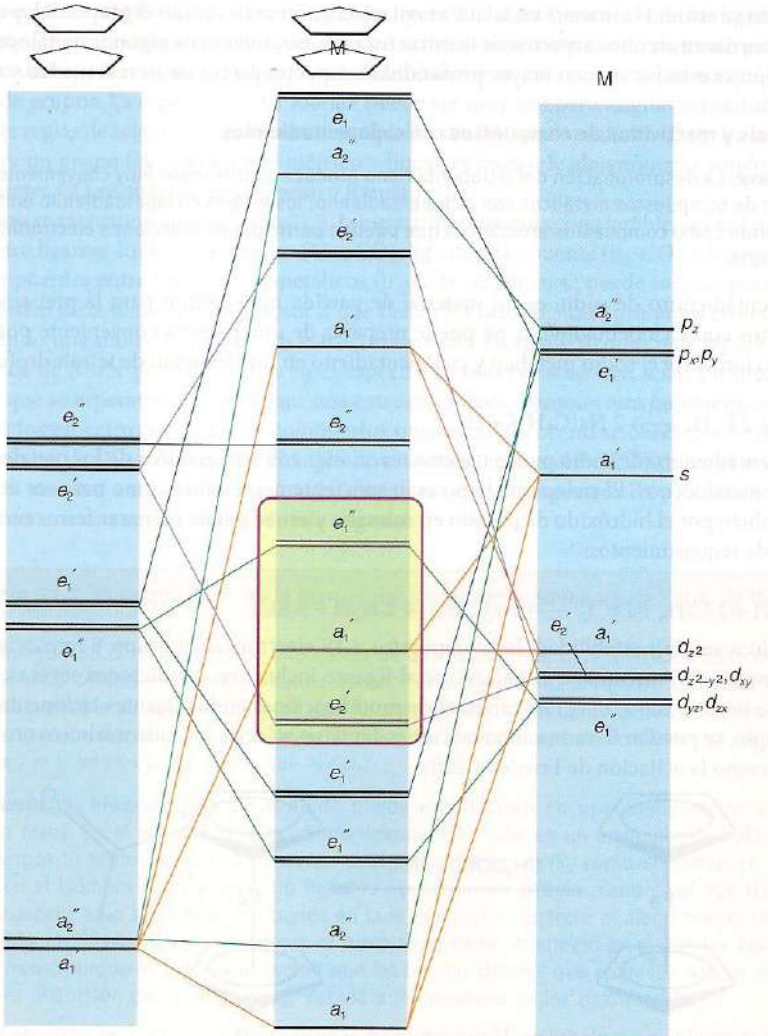


Figura 21.13 Diagrama de energía de orbitales moleculares para $M(Cp)_2$ con simetría D_{5h}. A la izquierda se muestran las energías de los orbitales *d* adaptados por simetría del ligante C_5H_5, mientras que a la derecha se encuentran los orbitales *d* relevantes. Las energías de los orbitales moleculares se encuentran en el centro. Los 18 electrones pueden ser acomodados llenando los orbitales moleculares de abajo hacia arriba (cumpliendo con el principio de construcción progresiva), incluyendo al orbital a_1' que se encuentra en el rectángulo. Éste denota los orbitales que típicamente se ubican como los orbitales frontera en estas moléculas.

de la energía asociada a la configuración alternada; casi todos los metalocenos tienen barreras bajas para la interconversión entre configuraciones eclipsada y alternada.[6] Enseguida centraremos nuestra atención en los orbitales frontera. Como se muestra en la figura 21.13, las combinaciones lineales adaptadas por simetría de los orbitales de los ligantes e'' tienen la misma simetría que los orbitales d_{zx} y d_{yz} del átomo metálico. El orbital frontera de menor energía (a_1') está compuesto por un orbital d_{z2} y la correspondiente CLAS de los orbitales del ligante. Sin embargo, hay una pequeña interacción entre los ligantes y los orbitales metálicos debido a que los orbitales π del ligante caen, por accidente, en la superficie cónica nodal del orbital d_{z2} del átomo metálico. En el ferroceno y en los otros complejos bis-(ciclopentadienilo) de 18 electrones, el orbital frontera a_1' y todos los orbitales de menor energía están llenos, y el orbital frontera e_1'' y todos los orbitales por arriba de él se hallan vacíos.

Los orbitales frontera no tienen un carácter predominante ni de enlace ni de antienlace. Esta característica permite que existan metalocenos que no cumplen con la regla de los 18 electrones, como el complejo $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ de 17 electrones y el complejo $[Ni(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ de 20 electrones; no obstante, las desviaciones de la regla de los 18 electrones conllevan a cambios significativos en las distancias de enlace M—C que correlacionan bastante bien con el esquema de orbitales moleculares (tabla 21.8). De forma semejante, las propiedades redox de los complejos se pueden entender en términos de su estructura electrónica.

[6] Los sustituyentes voluminosos que causan impedimentos estéricos afectan a la barrera y pueden ser los responsables de que la conformación alternada sea la preferida, lo cual origina que la barrera de rotación en algunos ferrocenos 1,1′-disustituidos pueda ser en ocasiones significativa. En la práctica, en solución, ambos anillos se comportan como si hubiese una total libertad de rotación. Frecuentemente, los anillos se dibujan en una conformación alternada, simplemente porque así hay más espacio para ilustrar las sustituciones en los anillos.

Tabla 21.8 Configuración electrónica y distancias de enlace en complejos $[M(\eta^5\text{-Cp})_2]$

Complejo	Electrones de valencia	Configuración electrónica	Distancia de enlace M—C/pm
$[V(\eta^5\text{-Cp})_2]$	15	$e_2'^2 a_1'^1$	228
$[Cr(\eta^5\text{-Cp})_2]$	16	$e_2'^3 a_1'^1$	217
$[Mn(\eta^5\text{-Me-}C_5H_4)_2]$*	17	$e_2'^3 a_1'^2$	211
$[Fe(\eta^5\text{-Cp})_2]$	18	$e_2'^4 a_1'^2$	206
$[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]$	19	$e_2'^4 e_1''^1 a_1'^2$	212
$[Ni(\eta^5\text{-Cp})_2]$	20	$e_2'^4 e_1''^2 a_1'^2$	220

* Los datos se dan para este complejo porque el $[Mn(\eta^5\text{-Cp})_2]$ posee una configuración de alto espín y, por lo tanto, una distancia de enlace anormalmente larga (238 pm).

Como ya se mencionó, el ferroceno se oxida rápidamente al ion ferrocinio, $[Fe(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$. Desde el punto de vista de orbitales moleculares, esta oxidación corresponde a la pérdida de un electrón del orbital de no enlace a_1'. El complejo de 19 electrones $[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]$ se oxida mucho más rápido que el ferroceno debido a que el electrón que se pierde del orbital de antienlace e_1'' da lugar al ion de 18 electrones $[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$.

Se puede establecer una comparación útil con los complejos octaédricos. El orbital frontera e_1'' de un metaloceno es análogo al orbital e_g de un complejo octaédrico, mientras que el orbital a', junto con el par de orbitales e_2', son análogos a los orbitales t_{2g} de un complejo octaédrico. Esta similitud formal se extiende para explicar la existencia de complejos bis(ciclopentadienilo) de alto y bajo espín.

Ejemplo 21.8 Reidentificación de la estructura electrónica y estabilidad de los metalocenos

Utilice la figura 21.13 para analizar la ocupación y naturaleza del HOMO en el $[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ y los cambios en el enlace metal-ligante, haciendo referencia al cobaltoceno neutro.

Respuesta El ion $[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ contiene 18 electrones de valencia (seis del Co(III) y 12 de los dos ligantes Cp). Si se asume que el diagrama de energía de orbitales moleculares del ferroceno es aplicable a este caso, el conteo de 18 electrones conllevará a la ocupación por dos electrones de todos los orbitales hasta el a_1'. El cobaltoceno es una molécula de 19 electrones que tiene un electrón adicional en un orbital e_1'', que posee un carácter de antienlace respecto al metal y al ligante. Por lo tanto, el enlace metal-ligante deberá volverse más fuerte y más corto en el $[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ que en el $[Co(\eta^5\text{-Cp})_2]$. Esta conclusión está respaldada por datos estructurales.

Autoevaluación 21.8 Utilizando el mismo diagrama de orbitales moleculares, comente acerca de si la pérdida de un electrón del $[Fe(\eta^5\text{-Cp})_2]$ para formar $[Fe(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ deberá producir un cambio sustancial en la distancia del enlace M—C respecto al ferroceno neutro.

(c) Comportamiento fluxional de los metalocenos

Punto clave: Muchos metalocenos son fluxionales y pueden tener rotaciones internas debido a que la barrera de interconversión entre las distintas formas es baja.

Uno de los aspectos más remarcables de los complejos con polienos cíclicos es su falta de rigidez estereoquímica (su fluxionalidad). Por ejemplo, a temperatura ambiente, los dos anillos del ferroceno rotan rápidamente, uno respecto al otro. Este tipo de proceso fluxional se llama **rotación interna** y es similar al proceso mediante el cual los dos grupos CH_3 rotan uno respecto al otro en el etano.

La falta de rigidez estereoquímica que frecuentemente se observa cuando un polieno cíclico conjugado está enlazado a un átomo metálico a través de algunos de sus átomos de C, pero no todos, es de mayor interés. En estos complejos, el enlace metal-ligante puede "saltar" alrededor del anillo, y en la jerga informal de los químicos organometálicos a esta rotación interna se le denomina "zumbido" del anillo. Un ejemplo simple es el $[Ge(\eta^1\text{-Cp})(CH_3)_3]$, en el que el único sitio de enlace del átomo de Ge al anillo de ciclopentadieno se mueve por medio de una serie de **desplazamientos 1,2**, un tipo de movimiento en el cual se reemplaza un enlace C—M por

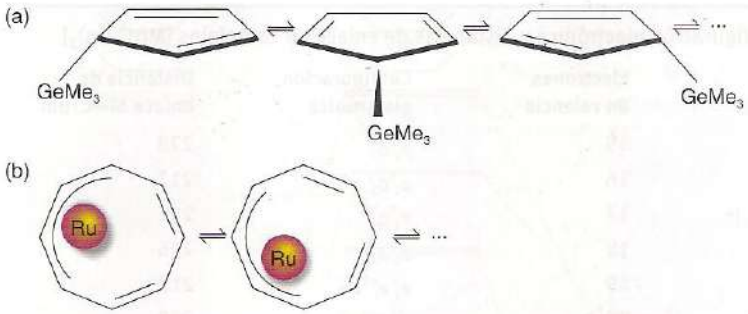
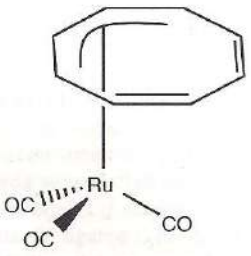


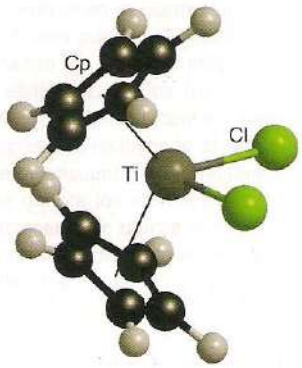
Figura 21.14 (a) El proceso fluxional en el $[Ge(\eta^1\text{-}Cp)(Me)_3]$ ocurre mediante una serie de desplazamientos 1,2. (b) La fluxionalidad del $[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ se puede describir de una forma similar. En este esquema, el átomo de Ru está fuera del plano de la página y se han omitido los ligantes CO para facilitar el entendimiento de la figura.

otro enlace C—M con el átomo de C vecino en el anillo; este movimiento se conoce como *desplazamiento 1,2* debido a que el enlace empieza en el átomo 1 y termina en el átomo adyacente 2 (figura 21.14). La gran mayoría de los complejos fluxionales con polienos conjugados que se han investigado presentan desplazamientos 1,2, y aún no se sabe si estos desplazamientos son controlados por un principio de menor movimiento o por algún aspecto relacionado con simetría molecular.

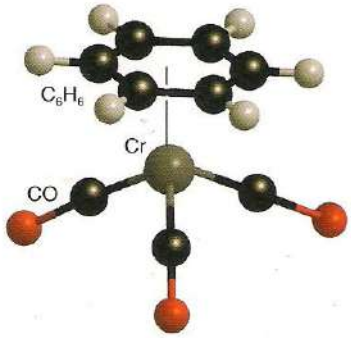
La resonancia magnética nuclear provee la evidencia fundamental de la existencia y del mecanismo de estos procesos fluxionales, ya que ocurren en una escala de tiempo entre los 10^{-2} y 10^{-4} s y se puede estudiar con RMN de ^1H y ^{13}C. El compuesto $[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ (**71**) es un buen ejemplo de esta aproximación. A temperatura ambiente, su espectro de RMN de ^1H consiste de una sola línea muy delgada que se puede interpretar como proveniente de un ligante $\eta^8\text{-}C_8H_8$ simétrico; sin embargo, los estudios de difracción de rayos X de monocristales muestran, sin lugar a dudas, que el ligante es tetrahapto. Este conflicto se resuelve mediante el espectro del RMN de ^1H a bajas temperaturas, debido a que, conforme se enfría la muestra, la señal se ensancha y termina por separarse en cuatro máximos, que representan a los cuatro pares de protones de un ligante $\eta^4\text{-}C_8H_8$. La interpretación implica que, a temperatura ambiente, el anillo se mueve rápidamente alrededor del átomo metálico en una escala de tiempo demasiado rápida comparada con la escala del tiempo de resolución del experimento de RMN, así que se observa una señal promedio. A menores temperaturas, el movimiento del anillo es más lento y las distintas conformaciones existen por el tiempo suficiente como para ser detectadas individualmente. Se puede utilizar un análisis detallado de las formas de las líneas de los espectros de RMN para medir la energía de activación de la migración.



71



72



73

(d) Complejos angulares de los metalocenos

Punto clave: Las estructuras de los compuestos sándwich angulares se pueden sistematizar en términos de un modelo en el que tres orbitales del átomo metálico se proyectan hacia la cara abierta del fragmento angular Cp_2M.

Además de los complejos que tienen anillos paralelos de bis(ciclopentadienilo) y bis(areno), también existen muchos tipos de compuestos con estructuras relacionadas. En el lenguaje coloquial, estas especies reciben el nombre de *compuestos sándwich angulares* (**72**), *compuestos semisándwich* o *de banquillo de piano* (**73**) e (inevitablemente) *compuestos tripié* (**74**). Los compuestos sándwich angulares tienen un papel importante en la química organometálica de los elementos que se encuentran al principio y a la mitad del bloque *d*. Algunos ejemplos son el $[TiCl_2(\eta^5\text{-}Cp)_2]$, el $[Re(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)]$, el $[W(\eta^5\text{-}Cp)_2(H)_2]$ y el $[Nb(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)_3]$.

Como se muestra en la figura 21.15, hay una gran variedad de compuestos sándwich angulares, con diferente número de electrones y esteroquímica. Sus estructuras pueden ser sistematizadas en términos de un modelo en el que tres orbitales del átomo metálico se proyecten hacia fuera de la cara abierta del fragmento angular $M(Cp)_2$. Según este modelo, el átomo metálico satisface su deficiencia electrónica, cuando hay menos de 18 electrones, por medio de la interacción con pares no compartidos o con los grupos C—H agósticos de los ligantes.

21.20 Enlaces metal-metal y clusters metálicos

Los químicos orgánicos deben realizar esfuerzos heroicos para sintetizar moléculas tipo jaula, como el cubano (**75**). En contraste, una de las características distintivas de la química inorgánica es el gran número de moléculas con forma de poliedros cerrados, como la molécula de P_4 (capítulo 14), los clusters de los metales *d* tempranos puenteados por halogenuros (sección

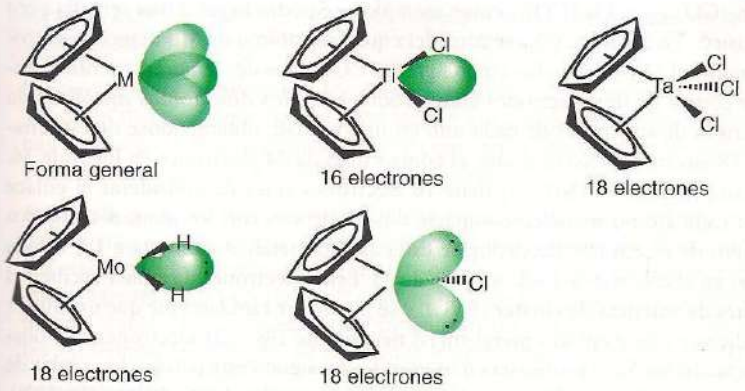
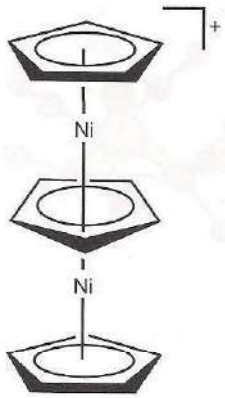


Figura 21.15 Compuestos sándwich angulares con su número total de electrones.



74 $[Ni_2(Cp)_3]^+$

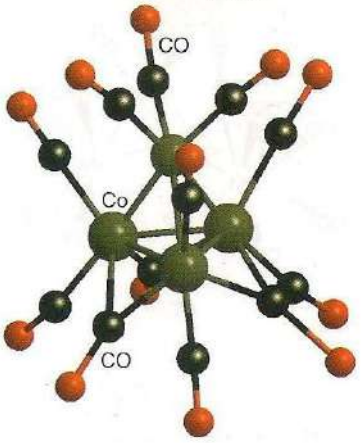
18.11), los carboranos poliédricos (sección 12.10) y los clusters organometálicos que se estudiarán en esta sección. A menudo, las estructuras de los clusters se parecen a las estructuras de empaquetamiento metálico que tienen los metales. Esta similitud provee la idea principal por la cual se estudian dichos compuestos: las propiedades químicas de los ligantes en un cluster reflejan el comportamiento de una superficie metálica. En años recientes se ha encontrado que las propiedades electrónicas de los clusters, como en puntos cuánticos y nanopartículas, dependen de qué tan grande es el cluster (sección 24.2).

75 Cubano, C_8H_8

(a) Estructura de los clusters

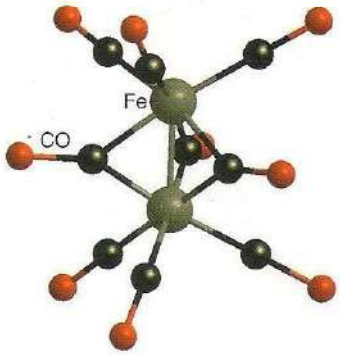
Puntos clave: Se define como cluster cualquier compuesto en el que existan enlaces metal-metal y tenga una estructura cíclica triangular o mayor.

Una definición rigurosa de **cluster metálico** los restringe a compuestos moleculares en los cuales existan enlaces metal-metal y que posean estructuras cíclicas triangulares o mayores. Esta definición excluye a compuestos lineales M—M y a los compuestos jaula, en los que varios átomos metálicos se mantienen juntos exclusivamente, gracias a ligantes puente; sin embargo, esta definición rigurosa se suele pasar por alto y se considera a cualquier sistema M—M como un cluster. La diferencia entre compuestos jaula y clusters puede sonar arbitraria debido a que la presencia de ligantes puente en un cluster como (**76**) aumenta las posibilidades de que los átomos se mantengan juntos gracias a interacciones M—L—M en lugar de solamente enlaces M—M. Las distancias de enlace suelen ser de ayuda para distinguir entre estos dos tipos de compuestos: si la distancia M—M es mucho mayor que dos veces el radio metálico, se concluye que el enlace M—M es muy débil o inexistente; sin embargo, si los átomos metálicos están a una distancia razonable, la proporción del enlace que se atribuye a la interacción directa M—M será ambigua. Así por ejemplo, mucho se ha debatido acerca de la fuerza del enlace Fe—Fe en el $[Fe_2(CO)_9]$ (**77**).



76 $[Co_4(CO)_{12}]$

La fuerza de los enlaces metal-metal en los complejos metálicos no se puede determinar con gran precisión; sin embargo, se han utilizado varios tipos de evidencias, como la estabilidad de los compuestos y las constantes de fuerza M—M, para determinar que hay un aumento en las fuerzas de enlace M—M al ir hacia abajo en un grupo del bloque *d*. Esta tendencia contrasta con la tendencia en el bloque *p*, donde las distancias entre elementos son generalmente más débiles para los miembros más pesados del grupo. Como resultado de esta tendencia, existen más sistemas con enlaces metal-metal para los metales de las series 4*d* y 5*d*.



77 $[Fe_2(CO)_9]$

(b) Conteo de electrones en clusters

Puntos clave: La regla del NEA funciona para identificar el número correcto de electrones para clusters que tengan menos de seis átomos metálicos; a su vez, las reglas de Wade-Mingos-Lauher son útiles para identificar una correlación entre el número de electrones de valencia y las estructuras de los complejos organometálicos grandes.

No se conocen compuestos cluster organometálicos de los metales *f* y no es común que los metales tempranos *d* formen este tipo de compuestos; empero, existe un gran número de clusters metálicos con carbonilos para los elementos de los grupos 6 a 10. El enlace en los clusters más pequeños se puede explicar fácilmente en términos de enlaces locales de pares electrónicos M—M y M—L, así como con la regla de los 18 electrones.

Si se toma al $Mn_2(CO)_{10}$ y al $Os_3(CO)_{12}$ como ejemplos, se podrá llegar a una sencilla pero trascendente conclusión. En el $Mn_2(CO)_{10}$ se considera que cada átomo de Mn tiene 17 electrones (siete provenientes del Mn y 10 de los cinco ligantes CO) antes de tener en cuenta el enlace Mn—Mn. Éste consta de dos electrones compartidos entre los dos átomos metálicos, lo que aumenta el número de electrones de cada uno en una unidad, obteniéndose de esta manera dos metales a 18 electrones. No obstante, el conteo total da 34 electrones en lugar de 36. En el $Os_3(CO)_{12}$, cada fragmento $Os(CO)_4$ tiene 16 electrones antes de considerar el enlace metal-metal. Como cada átomo metálico comparte dos electrones con los átomos metálicos adyacentes, el número de electrones alrededor de cada átomo metálico aumenta a 18, si bien el total de electrones en el compuesto es de 48 y no de 54. Estos electrones de enlace reciben el nombre de **electrones de valencia de cluster** (EVC), y se puede ver rápidamente que un cluster con x átomos metálicos y con y enlaces metal-metal necesita de $18x - 2y$ electrones. No obstante, los clusters octaédricos M_6 y los clusters más grandes no siguen este patrón. Las reglas de pares electrónicos para esqueletos poliédricos, conocidas como *reglas de Wade* (sección 12.8), fueron refinadas por D.M.P. Mingos y J. Lauher para aplicarlas a clusters metálicos. Estas **reglas de Wade-Mingos-Lauher** se resumen en la tabla 21.9 y funcionan mejor cuando se trata de clusters metálicos de los grupos 6 a 9. En general, como sucede con los hidruros de boro, las estructuras más abiertas (que poseen menos enlaces metal-metal) se presentan cuando hay mayor número de EVC.

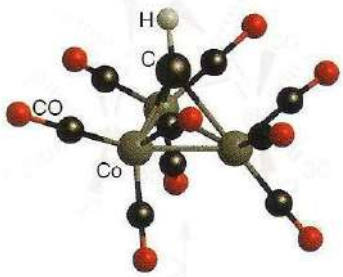
Tabla 21.9 Correlación entre los electrones de valencia de cluster (EVC) y la estructura

Número de átomos metálicos	Estructura del esqueleto metálico	Conteo de EVC	Complejo
1	Un solo metal	18	$Ni(CO)_6$ (**2**)
2	Lineal	34	$Mn_2(CO)_{10}$
3	Triángulo cerrado	48	$[Co_3(CH)(CO)_9]$ (**78**)
4	Tetraedro	60	$Co_4(CO)_{12}$ (**76**)
	Mariposa	62	$[Fe_4(CO)_{12}C]^{2-}$
	Cuadrado	64	$Os_4(CO)_{16}$
5	Dipirámide trigonal	72	$Os_5(CO)_{16}$
	Pirámide cuadrada	74	$[Fe_5C(CO)_{15}$
6	Octaedro	86	$Ru_6C(CO)_{17}$
	Prisma trigonal	90	$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$

Ejemplo 21.9 Correlación entre datos espectroscópicos, electrones de valencia de cluster y estructura

La reacción entre el cloroformo (triclorometano) y $[Co_2(CO)_8]$ produce un compuesto con fórmula $[Co_3(CH)(CO)_9]$. Los datos de IR y RMN indican que todos los ligantes CO son terminales y que hay un grupo CH. Proponga una estructura que sea congruente con los datos espectroscópicos y correlacione su número de EVC con su estructura.

Respuesta Se asume que el ligante CH está enlazado de manera simple: se utiliza un electrón para el enlace C—H, así que hay tres electrones disponibles para formar enlaces en el cluster. Los electrones disponibles para el cluster son entonces 27 de los tres átomos de Co, 18 de los nueve ligantes CO y tres del CH. El número total de EVC es 48, lo cual indica que el cluster es trigonal (tabla 21.9). Una estructura congruente con esta conclusión y la presencia de ligantes CO terminales, así como de un CH que interacciona con tres átomos metálicos es (**78**).



78 $[Co_3(CH)(CO)_9]$

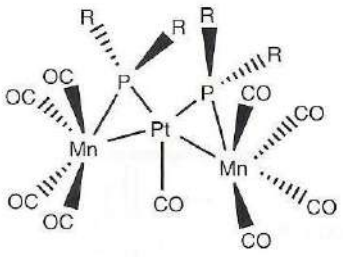
Autoevaluación 21.9 El compuesto $[Fe_4(Cp)_4(CO)_4]$ es un sólido de color verde oscuro. Su espectro de IR muestra una sola frecuencia de alargamiento de CO a 1640 cm^{-1}. El espectro de RMN de ^1H muestra sólo una banda, incluso a bajas temperaturas. A partir de esta información espectroscópica y el número de EVC, proponga una estructura para el $[Fe_4(Cp)_4(CO)_4]$.

(c) Analogías isolobales

Punto clave: La analogía isolobal permite establecer correlaciones entre fragmentos que parecen no tenerla, lo cual permite la racionalización de diversas estructuras.

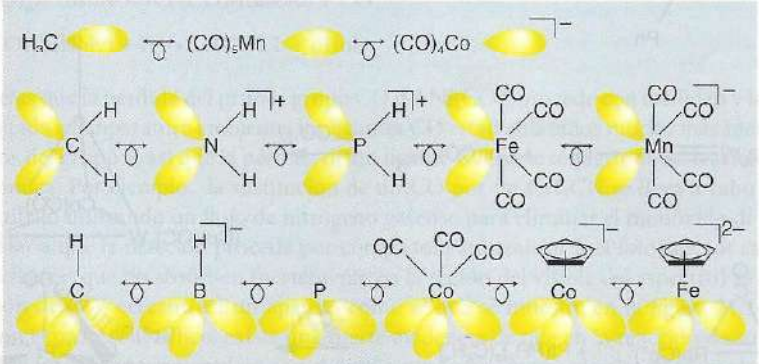
Una buena manera de imaginar la incorporación de heteroátomos en un cluster metálico es por medio de la analogía isolobal (sección 2.6c). Estas analogías permiten establecer un paralelismo entre el $[Co_3(CO)_9(CH)]$ (**78**) y el $[Co_4(CO)_{12}]$ (**76**); ambos pueden ser considerados fragmentos triangulares $Co_3(CO)_9$ coronados en uno de los lados ya sea por un $Co(CO)_3$ o un CH. Los grupos CH y $Co(CO)_3$ son isolobales porque cada uno tiene tres orbitales y tres electrones disponibles para participar en el enlace del cluster. Una complicación menor de esta comparación es la existencia de grupos $Co(CO)_2$ unidos a través de ligantes CO que hay en el $[Co_4(CO)_{12}]$ debido a que los ligantes terminales y puente suelen tener energías similares.

Las analogías isolobal permiten establecer muchos paralelismos entre sistemas con enlaces metal-metal que contengan solamente metales *d*, sistemas mixtos con metales del bloque *d* y del bloque *p*, y fragmentos orgánicos. En la tabla 21.10 se muestran algunos ejemplos de fragmentos orgánicos isolobales y se puede ver que un átomo de P es isolobal con CH; en perfecta concordancia con esto, se conoce un cluster similar al $[Co_3(CH)(CO)_9]$, pero con un átomo de P en lugar del CH. De igual manera, los ligantes CR_2 y $Fe(CO)_4$ son capaces de enlazarse con dos átomos metálicos en un cluster; a su vez, el CH_3 y el $Mn(CO)_5$ pueden enlazarse a un átomo metálico. Como último ejemplo de analogías isolobales está el complejo mixto de platino y manganeso (**79**): los anillos de tres miembros {Mn, Pt, P} se pueden considerar como la forma de metalociclopropano de un enlace doble coordinado (**80**). Ambas mitades de los fragmentos

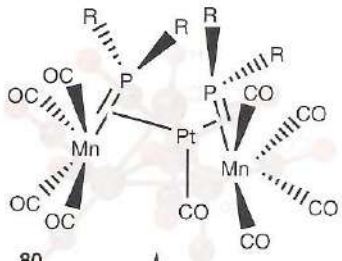


79

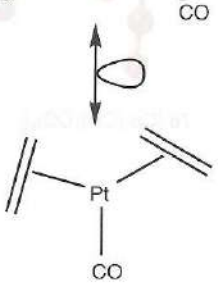
Tabla 21.10 Algunos fragmentos isolobales



Debe notarse que se pueden sumar o restar electrones de cada miembro del grupo isolobal y mantener aún su isolobalidad. Por ejemplo, $CH_3^+ \leftrightarrow Mn(CO)_5^+ \leftrightarrow Co(CO)_4$.



80



81

Mn=P son isolobales con un CH_2 si se tratan como PR_2^+ y $Mn(CO)_4^-$; el fragmento completo puede entonces tratarse como un análogo de una molécula de etileno. Todo esto nos lleva a estimar a (79) como un análogo del bis(etilen)carbonilplatino(0) (**81**), un conocido compuesto organometálico simple a 16 electrones.

(d) Síntesis de clusters

Punto clave: Comúnmente se utilizan tres métodos para preparar clusters metálicos: expulsión térmica de CO de un carbonilo metálico, condensación de un carbonilo aniónico y un complejo organometálico neutro, y condensación de un complejo organometálico con un compuesto organometálico insaturado.

Uno de los métodos más antiguos para la síntesis de clusters metálicos es la expulsión térmica de CO de un carbonilo metálico. La formación pirolítica de compuestos cluster metálicos puede entenderse en términos del conteo de electrones: una disminución de los electrones de valencia alrededor del átomo metálico resultante por la pérdida de un CO se compensa con la formación de enlaces M—M. Un ejemplo es la síntesis de $[Co_4(CO)_{12}]$ al calentar $[Co_2(CO)_8]$:

$$2\,[Co_2(CO)_8] \xrightarrow{\Delta} [Co_4(CO)_{12}] + 4\,CO$$

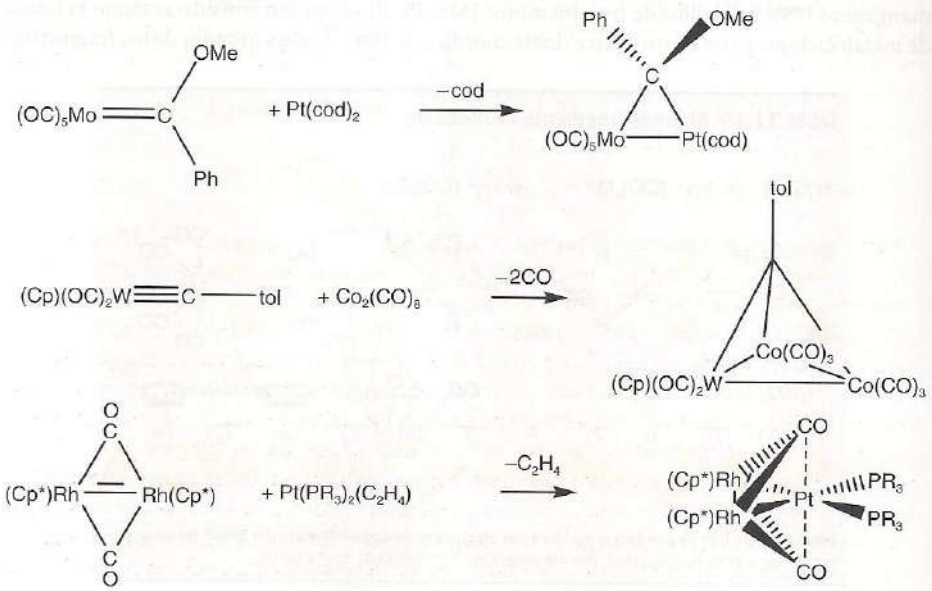
Como esta reacción también ocurre a temperatura ambiente, aunque con mucha lentitud, es común que las muestras de octacarbonildicobalto(0) estén contaminadas con dodecacarbonil-tetracobalto(0).

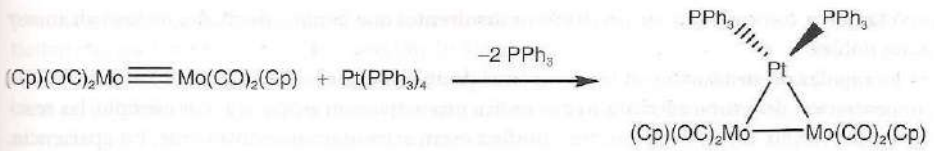
Otra reacción que es más utilizada y más controlable implica la condensación de un carbonilo aniónico y un complejo organometálico neutro:

$$[Ni_5(CO)_{12}]^{2-} + [Ni(CO)_4] \rightarrow [Ni_6(CO)_{12}]^{2-} + 4\,CO$$

El complejo de Ni_5 tiene 76 EVC, mientras que el complejo de Ni_6 tiene 86. Frecuentemente a este tipo de reacciones se les da el nombre descriptivo de **condensación redox** y son muy utilizadas para la preparación de clusters aniónicos de carbonilos metálicos. En este ejemplo, un cluster con geometría de dipirámide trigonal que contiene Ni con un número de oxidación formal de $-\frac{2}{5}$ y el $Ni(CO)_4$ que contiene Ni(0) se convierten en un cluster octaédrico que tiene al Ni con un número de oxidación de $-\frac{1}{3}$. El cluster $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$, que tiene cuatro electrones más de los 72 que se esperarían para un compuesto con una geometría de dipirámide cuadrada, ilustra la tendencia de los clusters de los metales del grupo 10 a tener un exceso de electrones respecto al esperado según las reglas de Wade-Mingos-Lauher.

Un tercer método, puesto en práctica por primera vez por F.G.A. Stone, se basa en la condensación de un complejo organometálico que contiene ligantes desplazables con un compuesto organometálico insaturado. El complejo insaturado puede ser un alquilideno metálico, $L_nM{=}CR_2$, un alquilidino metálico, $L_nM{\equiv}CR$, o un compuesto con enlaces múltiples metal-metal.





Reacciones

El hecho de que la mayoría de los compuestos organometálicos se puedan hacer reaccionar en una gran variedad de formas explica su frecuente uso en catálisis. En las secciones anteriores se estudiaron los ligantes y las maneras de introducirlos en un centro metálico. En esta sección se estudiará la forma como los ligantes pueden reaccionar, incluso entre ellos. El hecho de que los complejos saturados coordinativamente son menos reactivos que los insaturados está implícito en las siguientes secciones.

21.21 Sustitución de ligantes

Puntos clave: En complejos organometálicos, la sustitución de ligantes es muy similar a la sustitución de ligantes en complejos de coordinación, con la restricción adicional de que los electrones de valencia en el átomo metálico no deben ser mayores que 18; la demanda estérica de los ligantes aumenta la rapidez de los procesos disociativos y disminuye la rapidez de los procesos asociativos.

Los extensos estudios de las reacciones de sustitución de CO en los complejos simples con carbonilos han revelado tendencias sistemáticas en los mecanismos y rapideces. Mucho de lo que se ha establecido para dichos compuestos es aplicable a todos los complejos organometálicos. El simple reemplazo de un ligante por otro en un complejo organometálico es muy similar al que se observa en compuestos de coordinación, en los cuales las reacciones pueden ocurrir por un mecanismo asociativo, disociativo o de intercambio, ya sea que la reacción se active asociativa o disociativamente (sección 20.3).

Los carbonilos metálicos con 18 electrones suelen sufrir reacciones de sustitución activadas disociativamente; esta clase de reacción se caracteriza por la insensibilidad de la rapidez de reacción a la identidad del grupo entrante. En estas reacciones, rara vez se observan intermediarios organometálicos con más de 18 electrones de valencia, ya que su formación corresponde a la población de los orbitales moleculares de antienlace, que tienen alta energía. Por ello, la activación asociativa normalmente no se espera para compuestos organometálicos de 18 electrones.

Los ejemplos más simples de reacciones de sustitución implican reemplazar un CO por otro donador de pares electrónicos, como la fosfina. Los estudios de la rapidez a la cual las trialquilfosfinas y otros ligantes reemplazan al CO en $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ y los hexacarbonilos del grupo del cromo confirman que el mecanismo que opera está activado disociativamente. En algunos casos se ha detectado un intermediario solvatado, como el $[Cr(CO)_5(THF)]$, el cual se puede combinar con el grupo entrante en un proceso bimolecular:

$$Cr(CO)_6 + \text{disolv} \rightleftharpoons Cr(CO)_5(\text{disolv}) + CO$$

$$Cr(CO)_5(\text{disolv}) + L \rightarrow Cr(CO)_5L + \text{disolv}$$

Mientras que la pérdida del primer grupo CO del $Ni(CO)_4$ procede con facilidad y la sustitución es rápida a temperatura ambiente, los ligantes CO están enlazados mucho más fuerte en los carbonilos del grupo 6, así que la pérdida de un ligante CO suele requerir de activación térmica o fotoquímica. Por ejemplo, la sustitución de un CO por un CH_3CN se lleva a cabo a reflujo en acetonitrilo utilizando un flujo de nitrógeno gaseoso para eliminar el monóxido de carbono y así ayudar a que la reacción proceda por completo. Para realizar una fotólisis, los carbonilos mononucleares (que no absorben fuertemente en la región del visible del espectro) se exponen a radiación del UV cercano en un aparato como el que se muestra en la figura 21.16. Como ocurre con el proceso térmico, existe una fuerte evidencia de que en la reacción de sustitución fotoasistida interviene un complejo con el disolvente como intermediario, en el que la molécula de disolvente es desplazada luego por el grupo entrante. Se han detectado intermediarios solvatados en la fotólisis de carbonilos metálicos no sólo con disolventes polares como el THF,

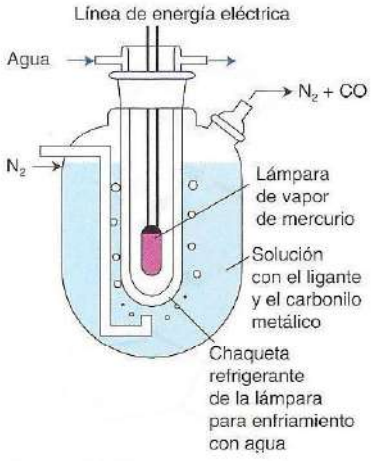


Figura 21.16 Aparato para la reacción de sustitución de ligantes activada fotoquímicamente en carbonilos metálicos.

sino también con cada uno de los distintos disolventes que hemos abordado, incluso alcanos y gases nobles.[7]

La rapidez de sustitución en los complejos de 16 electrones es sensible a la identidad y a la concentración del grupo entrante, lo que indica una activación asociativa. Por ejemplo, las reacciones del $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ con trietilfosfina están activadas asociativamente. En apariencia, las reacciones de sustitución de los compuestos organometálicos de 16 electrones son activadas de manera asociativa debido a que el complejo activado de 18 electrones es energéticamente más favorable que el complejo activado de 14 electrones que se formaría si se activase de modo disociativo.

Tabla 21.11 Ángulos de cono y constantes de disociación para algunos complejos de Ni

L	θ/°	K_d
PMe_3	118	$<10^{-9}$
PEt_3	137	1.2×10^{-5}
$PMePh_2$	136	5.0×10^{-2}
PPh_3	145	Grande
P^tBu_3	182	Grande

* Los datos son para $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ en benceno a 25° C.

Como en las reacciones de complejos de coordinación, se puede esperar que la demanda estérica entre los ligantes acelere los procesos disociativos y disminuya la rapidez de los procesos asociativos (sección 20.7). El grado en el que varios ligantes pueden interaccionar estéricamente entre sí está en función de manera aproximada del ángulo de cono de Tolman. Al examinar las constantes de disociación de los complejos de $[Ni(PR_3)_4]$ que se muestran en la tabla 21.11, se puede ver la manera en la que esta demanda estérica influye en las constantes de equilibrio para el enlace de los ligantes. En solución, estos complejos se disocian ligeramente si los ligantes fosfina son compactos, como es el caso de PMe_3, que tiene un ángulo de cono de 118°; sin embargo, los complejos como el $[Ni(P^tBu_3)_4]$, donde el ángulo de cono es muy grande (182°), están muy disociados. El ligante P^tBu_3 es tan voluminoso que se puede identificar el complejo a 14 electrones de $[Pt(P^tBu_3)_2]$.

La rapidez de la sustitución del CO en carbonilos metálicos hexacoordinados generalmente disminuye conforme más básico sea el ligante que haya reemplazado al CO. A menudo, dos o tres ligantes alquilfosfino representan el límite de sustitución. Con fosfinas más voluminosas, las subsiguientes sustituciones pueden estar termodinámicamente desfavorecidas debido al impedimento estérico de los ligantes, aunque un aumento en la densidad electrónica en el centro metálico que surge cuando un ligante aceptor π es reemplazado por un ligante donador neto parece originar que el resto de los ligantes CO refuercen su unión, por lo que la rapidez de la sustitución disociativa del CO se ve reducida. La explicación de la influencia de los ligantes donadores σ en el enlace de los grupos CO es que el aumento de la densidad electrónica debido a la presencia de las fosfinas conlleva a una retrodonación π más pronunciada sobre los restantes ligantes CO, fortaleciendo por lo tanto el enlace M—CO. Este fuerte enlace M—C disminuye la tendencia del CO a dejar al átomo metálico y, por lo tanto, disminuye la rapidez de la sustitución disociativa. También se ha observado que el segundo carbonilo que se reemplaza generalmente ocupa una posición *cis* respecto al primer carbonilo reemplazado, y que el reemplazo del

Ejemplo 21.10 Repreparación de carbonilos metálicos sustituidos

A partir de MoO_3 como fuente de Mo y de CO y PPh_3 como ligantes, además de cualquier otro reactivo de su elección, proporcione ecuaciones y condiciones para la síntesis de $[Mo(CO)_5PPh_3]$.

Respuesta Un procedimiento típico es primero sintetizar $Mo(CO)_6$ y luego llevar a cabo una sustitución de ligantes. La carbonilación del MoO_3 puede llevarse a cabo utilizando $Al(CH_2CH_3)_3$ como agente reductor en presencia de monóxido de carbono a presión. La temperatura y la presión requeridas para esta reacción son menores que las requeridas para la combinación directa del molibdeno y el monóxido de carbono.

$$MoO_3 + Al(CH_2CH_3)_3 + 6\ CO \xrightarrow{50\ atm,\ 150°\ C,\ heptano} Mo(CO)_6 + \text{productos de oxidación del } Al(CH_2Ch_3)_3$$

La subsecuente sustitución podría llevarse a cabo fotoquímicamente utilizando el aparato ilustrado en la figura 21.16:

$$Mo(CO)_6 + PPh_3 \xrightarrow{THE,\ h\nu} Mo(CO)_5PPh_3 + CO$$

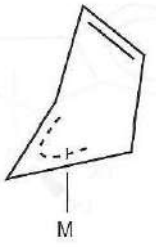
El progreso de la reacción puede seguirse por espectroscopia de IR observando la región del alargamiento del CO usando pequeñas alícuotas extraídas periódicamente del seno de la reacción.

Autoevaluación 21.10 Si se desea el altamente sustituido complejo $[Mo(CO)_3L_3]$, ¿cuál de los siguientes ligantes, $P(CH_3)_3$ o $P(^tBu)_3$ sería el preferido? Dé las razones en las que sustenta su elección.

[7] Se ha utilizado espectroscopia de infrarrojo para demostrar que, tan rápido como se puede medir (es decir, en menos de un picosegundo), la fotólisis de $W(CO)_6$ lo transforma en $W(CO)_5$(dis).

tercer carbonilo genera un complejo *fac*. La razón de esta regioquímica es que los ligantes CO tienen efectos *trans* muy elevados (sección 20.5).

Aunque las generalizaciones anteriores se aplican a una gran variedad de reacciones, también se pueden observar algunas excepciones, en especial si hay ligantes ciclopentadienilo o nitrosilo. En estos casos es común encontrar evidencia de una sustitución activada asociativamente incluso para los complejos de 18 electrones. La explicación más usual es que el NO puede cambiar de una geometría lineal (como en **39**) a una geometría angular (como en **40**), donde dona dos electrones menos (sección 21.11). De manera semejante, el η^5-Cp, que dona seis electrones, puede deslizarse respecto al metal y convertirse en un η^3-Cp, que dona cuatro electrones. En este caso, se considera que el ligante $C_5H_5^-$ tiene tres interacciones carbono-metal, mientras los dos electrones restantes forman un enlace C=C que no interacciona con el metal (**82**). Con esto, el átomo metálico central, que ha sufrido cierta pérdida de electrones, queda susceptible a la sustitución.



82

Se ha encontrado que, para algunos carbonilos metálicos, el desplazamiento de CO puede ser catalizado por procesos de transferencia electrónica que crean radicales aniónicos o catiónicos, los cuales no tienen 18 electrones. Un proceso típico de este tipo se muestra en la figura 21.17. Como puede verse, las propiedades clave son la labilidad del CO en el radical aniónico de 19 electrones y el potencial de reducción más negativo del producto fosfino-sustituido comparado con el carbonilo metálico de partida. De manera similar, los menos comunes compuestos metálicos de 19 y 17 electrones son lábiles respecto a la sustitución.

La sustitución de los ligantes en un cluster no suele ser un proceso directo debido a que los clusters tienden a fragmentarse. La fragmentación ocurre porque los enlaces M—M en un cluster son generalmente comparables en fuerza con los enlaces M—L y la ruptura de los enlaces M—M es un proceso que tiene una baja energía de activación. Por ejemplo, el dodecacarboniltrihierro(0) reacciona con trifenilfosfina en condiciones suaves para producir productos monosustituidos y disustituidos, así como algunos productos provenientes de la fragmentación del cluster:

$$[Fe(CO)_{12}] + PPh_3 \rightarrow [Fe_3(CO)_{11}PPh_3] + [Fe_3(CO)_{10}] + (PPh_3)_2] + [Fe(CO)_5] + [Fe(CO)_4] + PPh_3] + [Fe(CO)_3(PPh_3)_2] + CO$$

Sin embargo, si se incrementa el tiempo de reacción o se eleva la temperatura de algún modo, solo se obtendrán productos de monohierro provenientes de la ruptura del cluster. Debido a que la fuerza del enlace M—M aumenta al ir hacia abajo en un grupo, se pueden preparar los productos de sustitución de clusters más pesados, como el $[Ru_3(CO)_{10}(PPh_3)_2]$ o el $[Os_3(CO)_{10}(PPh_3)_2]$, sin que exista una fragmentación significativa en complejos mononucleares.

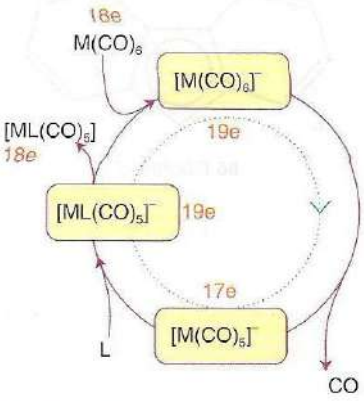


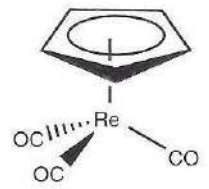
Figura 21.17 Diagrama esquemático de una sustitución de CO catalizada por transferencia electrónica. Después de la adición de una pequeña cantidad de un agente iniciador, el ciclo continúa hasta que el reactivo limitante, $M(CO)_6$ o L, se consume por completo.

Ejemplo 21.11 Asignación de reactividad sustitucional

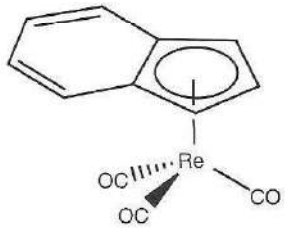
¿En cuál de los siguientes compuestos, (**83**) u (**84**), se podrá llevar a cabo con mayor facilidad la sustitución de un ligante CO por una fosfina?

Respuesta El compuesto (**84**) de 18 electrones contiene el ligante indenilo, que puede moverse rápidamente a la forma η^3 (**85**) y dejar a 16 electrones al átomo metálico solamente. Este movimiento será más rápido para el ligante indenilo que para el Cp en el compuesto (**83**) debido a que en el indenilo, el doble enlace que se forma pasará a formar parte de un anillo aromático de seis miembros. Este movimiento del anillo provee una ruta de baja energía para la instauración de una esfera de coordinación instaurada y, por lo tanto, el compuesto de indenilo reaccionará con un ligante entrante de una manera mucho más rápida que el compuesto de Cp.

Autoevaluación 21.11 Asigne las reactividades sustitucionales relativas de los compuestos de indenilo y fluorenilo (**86**).



83

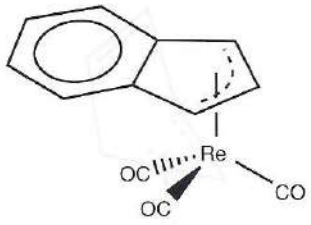


84

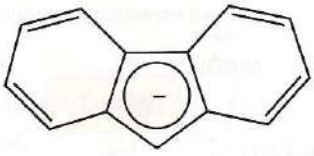
21.22 Adición oxidativa y eliminación reductiva

Puntos clave: La adición oxidativa ocurre cuando una molécula X—Y reacciona con un átomo metálico para formar los nuevos enlaces M—X y M—Y, con la ruptura del enlace X—Y; dicha adición origina un aumento del número de coordinación del átomo metálico en 2 y también un aumento del número de oxidación en 2; a su vez, la eliminación reductiva es el proceso inverso a la adición oxidativa.

Cuando en la sección 21.7 se habló del enlace del dihidrógeno a un átomo metálico, se advirtió que el número de oxidación del átomo metálico aumenta en 2 cuando esta especie reacciona



85



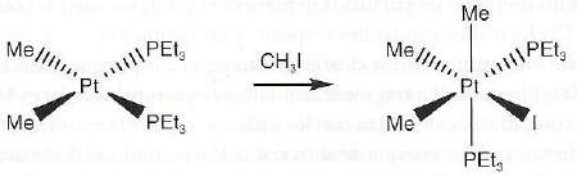
86 Fluorenilo$^-$

para formar un dihidruro:

$$M^{(n)} + H_2 \rightarrow [M^{(n+2)}(H)_2]$$

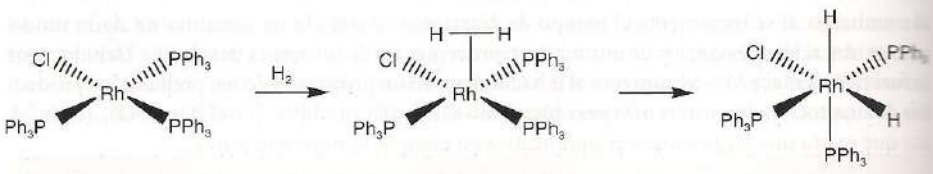
El aumento en el número de oxidación del metal en 2 proviene del hecho que el dihidrógeno se trata como un ligante neutro, mientras que los ligantes hidruro se tratan como H^-; así, la formación de dos enlaces M—H a partir de una molécula de H_2 corresponde con un aumento formal de la carga en el metal en 2.[8] Este tipo de reacción es bastante general y se conoce como **adición oxidativa**. Los metales *d* pueden sufrir la adición oxidativa de una gran variedad de moléculas, incluidos los halogenuros de alquilo y de arilo, el dihidrógeno e hidrocarburos simples. En general, la adición de cualquier molécula X—Y a un átomo metálico, donde tanto X como Y sean más electronegativos que el metal, puede ser clasificada como una adición oxidativa. Por ende, la reacción de un metal con un ácido como HCl es una adición oxidativa. Las reacciones de adición oxidativa no están restringidas a los metales del bloque *d*: la reacción del magnesio para formar reactivos de Grignard (sección 11.10) es una reacción de adición oxidativa.

En las reacciones de adición oxidativa el metal se enlaza a otros dos ligantes, aumentando con ello del número total de electrones en 2. Por ello, las reacciones de adición oxidativa requieren, normalmente, un centro metálico insaturado, y son particularmente comunes en complejos metálicos planos cuadrados que se encuentran a 16 electrones:



16e Pt(II) 18e Pt(IV)

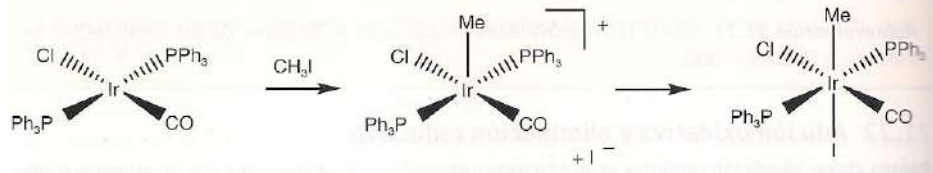
La adición oxidativa de hidrógeno es una reacción concertada: el dihidrógeno se coordina mediante un enlace σ como un ligante H_2, y luego la retrodonación del metal conlleva a la ruptura del enlace H—H y a la formación de dos uniones M-H en disposición *cis*:



Tetracoordinado 16e Rh(I) Pentacoordinado 18e Rh(I) Hexacoordinado 18e Rh(III)

Otras moléculas, como los halogenuros de alquilo y de arilo, son conocidas por reaccionar también de manera concertada. En todos estos casos, los dos ligantes que ingresan terminan en posiciones *cis* entre ellos.

Algunas reacciones de adición oxidativa no son concertadas y proceden a través de intermediarios radicálicos, o por reacciones de desplazamiento S_N2. Las reacciones de adición oxidativa por radicales son raras y no se estudiarán en este libro. En una reacción de adición oxidativa tipo S_N2, un par libre del metal ataca a la molécula X—Y, desplazando a Y^-, que subsecuentemente se enlaza con el metal.

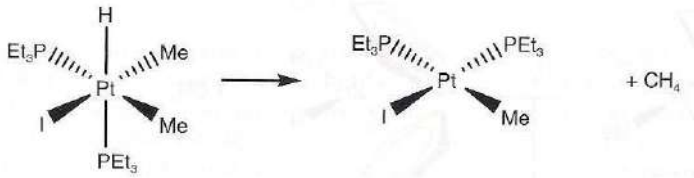


Hay dos consecuencias estereoquímicas de esta reacción: la primera es que los dos ligantes que ingresan no necesariamente terminan en una disposición *cis* entre ellos, y la segunda es que si

[8] Otra forma de ver el aumento en el número de oxidación del metal es considerar que éste utiliza dos electrones más cuando forma enlaces con dos hidruros que cuando está enlazado a una sola molécula de dihidrógeno.

el grupo X es quiral, su configuración relativa se invertirá. La adición oxidativa del tipo S_N2 es común para moléculas polares como los halogenuros de alquilo.

El proceso opuesto a la adición oxidativa, en la que dos ligantes se unen y se eliminan de un centro metálico, se conoce como **eliminación reductiva.**



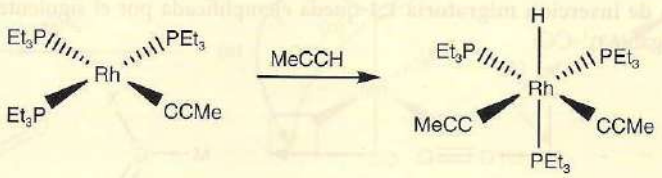
18e Pt(IV) 16e Pt(II)

Las reacciones de eliminación reductiva requieren que los fragmentos eliminados estén en disposición *cis* entre ellos, y se considera que es el proceso inverso de la adición oxidativa que procede de manera concertada.

Las reacciones de adición oxidativa y de eliminación reductiva son, en principio, reversibles; sin embargo, en la práctica, termodinámicamente suele haber una dirección preferencial.

Ejemplo 21.12 Reidentificación de reacciones de adición oxidativa y eliminación reductiva

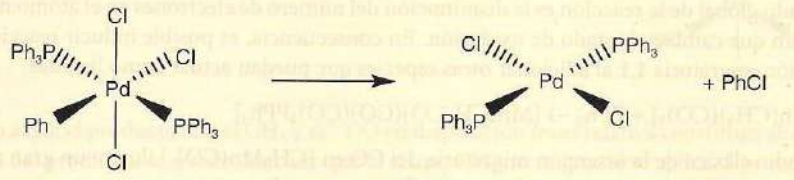
Demuestre que la reacción:



es un ejemplo de una adición oxidativa.

Respuesta El reactivo plano cuadrado tetracoordinado de rodio tiene un ligante η^1-alquinilo y tres ligantes fosfino neutros; por lo tanto, se trata de una especie de Rh(I) a 16 electrones. El producto hexacoordinado octaédrico contiene dos ligantes η^1-alquinilo, un ligante hidruro y tres ligantes fosfino neutros, así que se trata de una especie de Rh(III) a 18 electrones. El aumento del número de coordinación y del número de oxidación en 2 indica que se trata de una adición oxidativa.

Autoevaluación 21.12 Demuestre que la reacción:



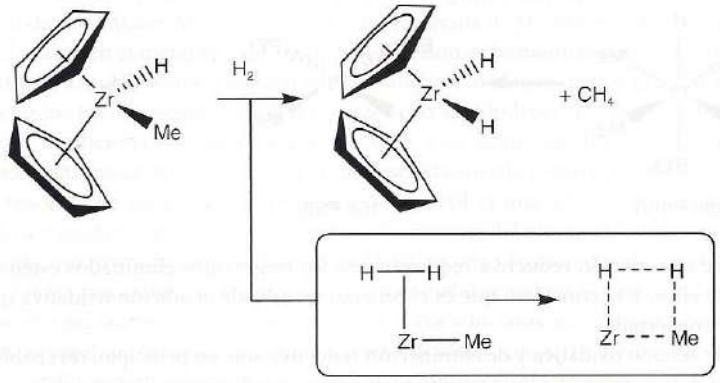
es un ejemplo de una eliminación reductiva.

21.23 Metátesis de enlace σ

Punto clave: Una reacción de metátesis de un enlace σ es un proceso concertado que ocurre cuando una adición oxidativa no puede proceder.

Una secuencia de reacciones que asemeja ser una adición oxidativa seguida de una eliminación reductiva puede tratarse, de hecho, de un intercambio entre dos especies mediante un proceso que se conoce como **metátesis de enlace σ**. Las reacciones de metátesis de enlace σ son comunes para los complejos de los metales *d* tempranos, los cuales no poseen suficientes electrones como para que participen en una adición oxidativa. Así, el compuesto a 16 electrones

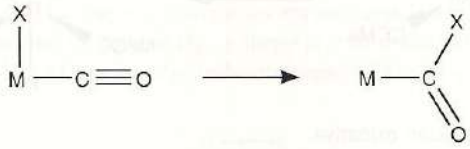
$[Zr(Cp)_2HMe]$ no puede reaccionar con H_2 para formar un trihidruro, debido a que todos sus electrones están involucrados en los enlaces con los ligantes que ya están presentes. Se propone que, en estos casos, se forme un estado de transición de cuatro miembros a partir del cual tenga lugar un proceso concertado de formación y ruptura de enlaces, eliminándose metano.



21.24 Reacciones de inserción migratoria 1,1

Punto clave: Las reacciones de inserción migratoria 1,1 resultan de la migración de especies, como un hidruro o un grupo alquilo, a un ligante adyacente como el carbonilo para generar un complejo metálico en el que el metal tendrá dos electrones menos.

Una **reacción de inserción migratoria 1,1** queda ejemplificada por el siguiente proceso que involucra al ligante η^1-CO:

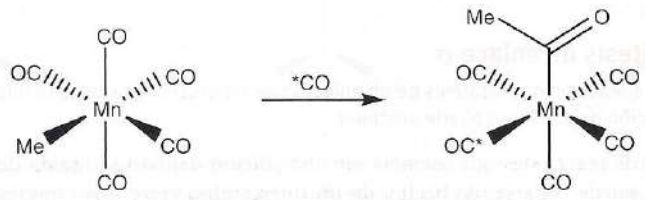


Esta reacción se llama *reacción 1,1* debido a que el grupo X que estaba unido al átomo metálico termina en un átomo que se halla unido al átomo metálico. Típicamente, el grupo X es un alquilo o un arilo y, por lo tanto, el producto contiene un grupo acilo. En principio, la reacción podría ocurrir mediante una migración del grupo X o a través de una inserción del CO sobre el enlace M—X. La incertidumbre acerca del mecanismo ha llevado a usar el aparentemente contradictorio nombre **inserción migratoria** para designar a este tipo de reacciones. Coloquialmente, sin embargo, se utilizan indistintamente los vocablos *inserción migratoria*, *migración* e *inserción*. El resultado global de la reacción es la disminución del número de electrones en el átomo metálico en 2, sin que cambie el estado de oxidación. En consecuencia, es posible inducir reacciones de inserción migratoria 1,1 al adicionar otras especies que puedan actuar como ligantes:

$$[Mn(CH_3)(CO)_5] + PPh_3 \rightarrow [Mn(CH_3CO)(CO)(CO)_4PPh_3]$$

El estudio clásico de la inserción migratoria del CO en $[CH_3Mn(CO)_5]$ ilustra un gran número de propiedades de las reacciones de este tipo.[9] Primero, en la reacción:

$$[Mn(CH_3)(CO)_5] + {}^{13}CO \rightarrow [Mn(CH_3CO)(CO)_4({}^{13}CO)]$$

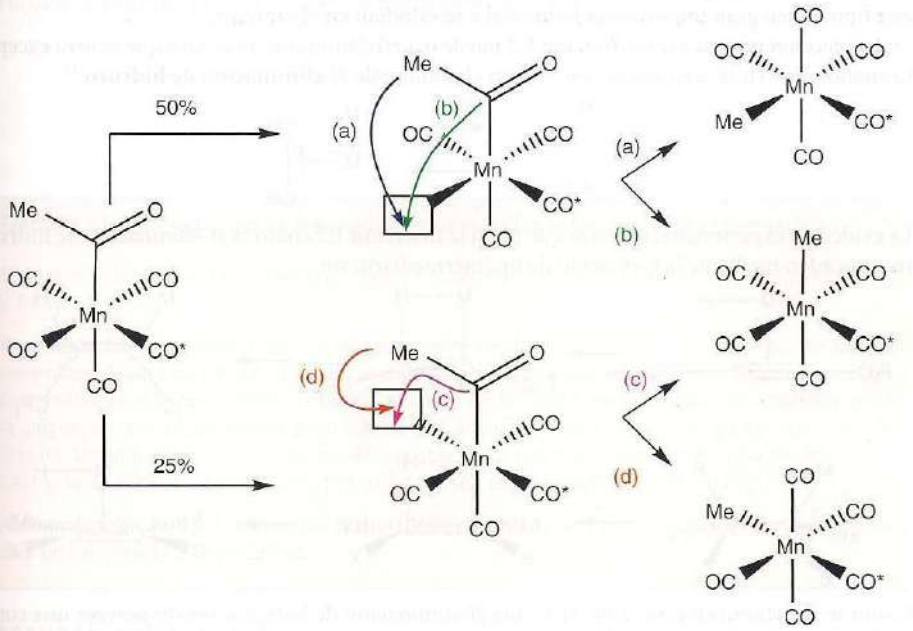


[9] Las especies de manganeso no son fluxionales ni se trasponen; si lo hicieran, no se podría llegar a las conclusiones arriba expuestas.

el producto tiene un único CO marcado y está *cis* respecto al grupo acilo que se formó. Esta esteroquímica demuestra que el grupo CO entrante no se inserta en el enlace Mn—CH_3 y que ocurre una migración del grupo metilo hacia un ligante CO adyacente o la inserción de un ligante CO adyacente al grupo metilo sobre el enlace Mn—CH_3. Segundo, en la reacción inversa

$$cis\text{-}[Mn(CH_3CO)(CO)_4](^{13}CO)] \rightarrow [MnCH_3(CO)_5] + CO$$

es posible distinguir entre la migración del grupo metilo y la inserción del ligante CO: el *cis*-$[Mn(CH_3CO)(CO)_4(^{13}CO)]$ debe perder un ligante CO *cis* al grupo acilo para que la reacción pueda proceder. El esquema que se muestra abajo resume los mecanismos de reacción posibles. Una cuarta parte de las veces, este ligante será el CO marcado, pero de esta pérdida no se podrá obtener información suficiente que sea concluyente. En la mitad de las ocasiones se perderá uno de los ligantes CO que se ubican *cis* al marcado, lo que dejará un sitio vacante que será obviamente *cis* para el marcado, pero *también* grupo acilo; en este caso, tanto la migración del grupo metilo hacia el átomo metálico como la extrusión de CO conlleva al grupo metilo y al ligante ^{13}CO a mantener una posición *cis* entre ellos (de nueva cuenta, no hay criterio que permita establecer lo que está ocurriendo). Sin embargo, en la restante cuarta parte de las veces, el CO que está *trans* al ligante CO marcado se perderá, y entonces será posible distinguir entre la migración de un grupo metilo y la extrusión de un ligante CO. Si el grupo metilo migra, terminará *trans* al CO marcado, mientras que si el CO se extruye, el grupo metilo terminará en posición *cis* al CO.



Debido a que el producto con el CH_3 y el ^{13}CO en disposición *trans* relativa constituye alrededor de 25% del producto, se puede concluir que el grupo CH_3 no migra. Si se aplica el principio de reversibilidad microscópica,[10] se podrá concluir que la reacción hacia la derecha procede debido a una migración del grupo metilo. Se piensa que todas las inserciones migratorias 1,1 proceden mediante la migración del grupo X. Una consecuencia importante de este mecanismo es que las posiciones relativas de los otros grupos en el átomo migratorio no cambian, así que la estereoquímica del grupo X se retiene.

21.25 Inserciones 1, 2 y β-eliminación de hidruros

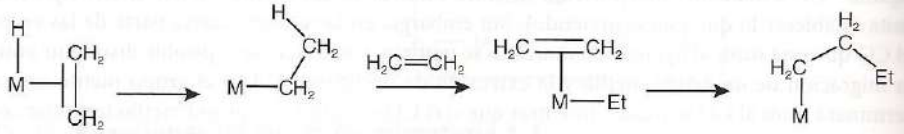
Puntos clave: Las reacciones de inserción 1,2 se observan en ligantes η^2 como los alquenos, obteniéndose a través de ellas un ligante η^1 sin que haya cambio en el estado de oxidación del metal; la β-eliminación de hidruros es el proceso inverso a la inserción 1,2.

[10] El principio de reversibilidad microscópica establece que tanto la reacción hacia la derecha como la que ocurre hacia la izquierda proceden por el mismo mecanismo.

Las reacciones de inserción 1,2 con comunes cuando hay ligantes η^2, como alquenos y alquinos, y se ejemplifican por la reacción:

La reacción se llama **inserción 1,2** porque el grupo X, que estaba unido al átomo metálico termina en un átomo que se halla a dos enlaces del átomo metálico. Típicamente, el grupo X es un hidruro, un alquilo o un arilo, en cuyo caso el producto contiene un grupo alquilo (sustituido). Como sucede con las reacciones de inserción 1,1, la reacción global origina una disminución del número de electrones en el átomo metálico en 2, sin cambio alguno en su estado de oxidación.

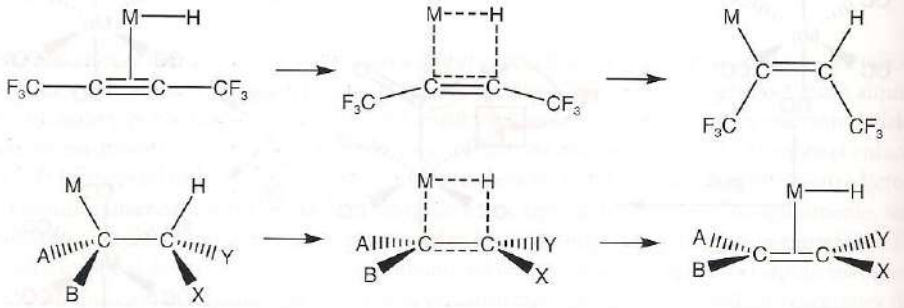
Si en la reacción anterior con X═H estuviese coordinada otra molécula de etileno, el grupo etilo resultante podría migrar para formar un grupo butilo:



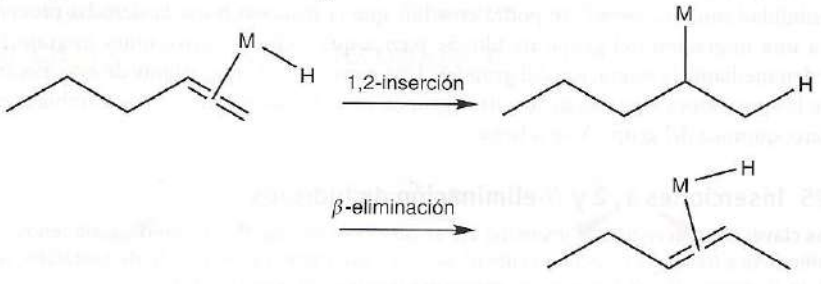
La repetición de este proceso da lugar a la formación de polietileno. Las reacciones catalíticas de este tipo tienen gran importancia industrial y se estudian en el capítulo 25.

La reacción inversa a una inserción 1,2 puede ocurrir, aunque es muy raro que ocurra excepto cuando X═H; la reacción se conoce con el nombre de **β-eliminación de hidruro**:[11]

La evidencia experimental muestra que tanto la inserción 1,2 como la β-eliminación de hidruros proceden mediante la formación de un intermediario sin:



Como se mencionó en la sección 21.8, una β-eliminación de hidruros puede proveer una ruta fácil para la descomposición de compuestos que contienen alquilo. La reacción de inserción 1,2, seguida de una β-eliminación de hidruros, también puede proveer una ruta con bajo costo energético para la isomerización de alquenos:

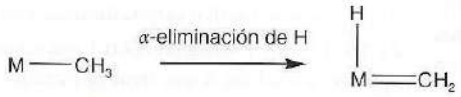


[11] La reacción se conoce como *β-eliminación de hidruro* porque el átomo de H que se elimina está en el segundo carbono de la cadena que está unida al átomo metálico (el átomo de carbono enlazado directamente al metal es el α, el tercero es el γ, etc.).

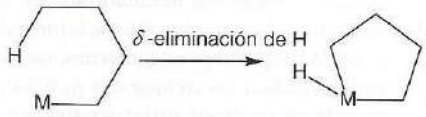
21.26 Eliminaciones de hidruros α, γ, δ y ciclometalaciones

Punto clave: Las reacciones de ciclometalación, en las que un metal se inserta en un enlace C—H remoto, son equivalentes a las reacciones de eliminación de hidruros.

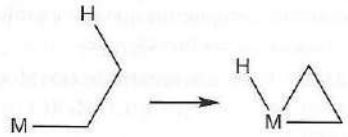
Ocasionalmente, en complejos en los que no hay hidrógenos β, pueden ocurrir reacciones de α-eliminación de hidruros. Estas reacciones dan lugar a la formación de un carbeno que suele ser muy reactivo:



Las eliminaciones de hidruros γ y δ son más comunes. Debido a que el producto contiene un metalociclo, una estructura cíclica que incorpora un átomo metálico, estas reacciones se conocen comúnmente como **reacciones de ciclometalación**:



Una reacción de ciclometalación se suele concebir como una adición oxidativa de un enlace C—H adyacente. Tanto la α como la β-eliminación de H pueden considerarse también como reacciones de ciclometalación. Esta identificación será más obvia para la β-eliminación de hidruros si se considera un alqueno en su forma de metalociclopropano:



Ejemplo 21.13 Predicción de los productos de reacciones de inserción y eliminación

¿Qué producto, incluida su estereoquímica, se esperará obtener de la reacción entre $[MnMe(CO)_5]$ y PPh_3?

Respuesta No es probable que la reacción entre $[MnMe(CO)_5]$ y PPh_3 consista de un simple reemplazo de un ligante carbonilo por uno fosfino, debido a que esta reacción requeriría que un carbonilo que está fuertemente enlazado al metal se disociase. Una reacción más probable sería la migración del grupo metilo a un ligante CO adyacente para formar un grupo acilo, con la fosfina llenando el sitio de coordinación vacante. Esta reacción tiene una energía de activación baja y se espera que el producto, por lo tanto, sea el *cis*-$[Mn(MeCO)(PPh_3)(CO)_4]$.

Autoevaluación 21.13 Explique por qué el $[Pt(PEt_3)_2(Et)(Cl)]$ se descompone rápidamente, mientras que el $[Pt(PEt_3)_2(Me)(Cl)]$ no.

LECTURAS ADICIONALES

R.H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley, Nueva York (2001). El mejor libro en un solo volumen acerca de este tema.

G.O. Spessard y G.L. Miessler, *Organometallic chemistry*, Prentice-Hall, Londres (1996).

C. Elschenbroich y A. Salzer, *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).

D.M.P. Mingos y R.H. Crabtree (eds.), *Comprehensive organometallic chemistry III*. Elsevier, Oxford, 2006. El libro de consulta por excelencia construido a partir de sus dos últimas ediciones.

Vea *J. Organomet. Chem.*, 1975, **100**, 273 para leer la historia del desarrollo de la química de los metalocenos, contada por Wilkinson.

G.J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 120. Una perspectiva histórica y una reseña completa acerca del descubrimiento de los complejos con dihidrógeno.

W. Scherer y G.S. McGrady, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 1 782. Un resumen de las interacciones agósticas con una buena perspectiva histórica.

D.C. Grills y M.W. George, *Adv. Inorg. Chem.*, 2001, **52**, 113. Un resumen sobre el tema de los complejos con gases nobles.

D.M.P. Mingos y D.J. Wales, *Introduction to cluster chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1990); J.W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5 305. Descripciones de algunos de los conceptos del enlace en clusters.

R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 711. La aplicación de analogía isolobal a los clusters metálicos (Disertación Nobel de Hoffmann).

J. Ellis, *J. Chem. Educ.*, 1976, **53**, 2. Estructuras de compuestos organometálicos y clusters, sistematizadas mediante relaciones isoelectrónicas.

EJERCICIOS

21.1 *Nombre las especies, dibuje las estructuras y proporcione el* número de electrones de valencia de los átomos metálicos en: (a) $Fe(CO)_5$, (b) $Mn_2(CO)_{10}$, (c) $V(CO)_6$, (d) $[Fe(CO)_4]^{2-}$, (e) $La(\eta^5\text{-}Cp^*)_3$, (f) $Fe(\eta^3\text{-alil})(CO)_3Cl$, (g) $Fe(CO)_4(PEt_3)$, (h) $Rh(CO)_2(Me)(PPh_3)$, (i) $Pd(Cl)(Me)(PPh_3)_2$, (j) $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^4\text{-}C_4Ph_4)$, (k) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]^-$, (l) $Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^6\text{-}C_7H_8)$, (m) $Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_3$, (n) $Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)NO$. ¿Alguno de los complejos no cumple con la regla de los 18 electrones? De ser así, ¿cómo se refleja esto en su estructura y en sus propiedades químicas?

21.2 (a) Dibuje una interacción η^2 del 1,4-butadieno con un átomo metálico y (b) haga lo mismo para una interacción η^4.

21.3 ¿Qué hapticidades son posibles para las interacciones de cada uno de los ligantes que siguen con un solo átomo metálico del bloque *d*, como cobalto? (a) C_2H_4, (b) ciclopentadienilo, (c) C_6H_6, (d) ciclooctadieno, (e) ciclooctatetraeno.

21.4 Dibuje las estructuras posibles y proporcione el número de electrones de valencia de: (a) $Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$, (b) η^4-ciclobutadieno-η^5-ciclopentadienilcobalto, (c) $(\eta^3\text{-}C_3H_5)Co(CO)_2$. Si el número de electrones no es de 18, ¿se puede explicar esto en términos de las tendencias periódicas?

21.5 Mencione los dos métodos comunes para la preparación de carbonilos metálicos simples e ilustre su respuesta con ecuaciones químicas. ¿Depende de consideraciones termodinámicas o cinéticas la selección del método de síntesis?

21.6 Sugiera una secuencia de reacciones para la preparación de $Fe(dppe)(CO)_3$, a partir de hierro metálico, CO, dppe ($Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) y cualquier otro reactivo de su elección.

21.7 Imagine que se le proporciona una serie de compuestos tricarbonílicos metálicos con las simetrías C_{2v}, D_{3h} y C_s. Sin consultar ningún material de referencia, ¿cuál de tales compuestos deberá mostrar el mayor número de bandas de alargamiento de CO en el espectro de IR? Revise su respuesta y proporcione el número de bandas esperadas para cada uno, consultando la tabla 21.7.

21.8 Explique las diferencias en IR de los números de onda entre cada uno de los siguientes pares de compuestos: (a) $Mo(PF_3)_3(CO)_3$, 2 040, 1 991 cm^{-1} vs. $Mo(PMe_3)_3(CO)_3$, 1 945, 1 851 cm^{-1}; (b) $MnCp(CO)_3$, 2 023, 1 939 cm^{-1} vs. $MnCp^*(CO)_3$, 2 017, 1 928 cm^{-1}.

21.9 El compuesto $Ni_3(C_5H_5)_3(CO)_2$ tiene una sola absorción correspondiente a la frecuencia de alargamiento del CO a 1 761 cm^{-1}. Los datos de IR indican que todos los ligantes C_5H_5 son pentahapto y probablemente estén en ambientes iguales. (a) Con base en estos datos, proponga una estructura. (b) ¿Concuerda con la regla de los 18 electrones el conteo de electrones de cada metal en la estructura propuesta? Si esto no sucede, ¿está el níquel en una región de la tabla periódica donde es común esperar que no se cumpla la regla de los 18 electrones?

21.10 Decida cuál de los dos complejos: (a) $W(CO)_6$ o (b) $IrCl(PPh_3)_2(CO)$ debe sufrir un intercambio más rápido con ^{13}CO. Justifique su respuesta.

21.11 ¿Qué carbonilo metálico en cada uno de los siguientes pares: (a) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ o $[Co(CO)_4]^-$ (b) $[Mn(CO)_5]^-$ o $[Re(CO)_5]^-$ debe tener la mayor basicidad hacia un protón? ¿Cuáles son las tendencias en las que basa su respuesta?

21.12 Utilice la regla de los 18 electrones como guía para indicar el número probable de ligantes carbonilo en (a) $W(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_n$, (b) $Rh(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_n$ y (c) $Ru_3(CO)_n$.

21.13 Proponga dos síntesis para el $MnMe(CO)_5$, ambas a partir de $Mn_2(CO)_{10}$, en un método utilizando Na y en otro Br_2. Puede usar otros reactivos de su elección.

21.14 Proporcione la estructura probable del producto obtenido cuando se permite que el $Mo(CO)_6$ reaccione primero con LiPh y luego con el potente reactivo carbocatiónico metilante $CH_3OSO_2CF_3$.

21.15 El $Na[(\eta^5\text{-}C_5H_5)W(CO)_3]$ reacciona con 3-cloroprop-1-eno para dar un sólido A que tiene la fórmula molecular $(C_3H_5)(C_5H_5)(CO)_3W$. El compuesto A pierde monóxido de carbono cuando se expone a la luz y forma el compuesto B, que tiene la fórmula $(C_3H_5)(C_5H_5)(CO)_2W$. Si se trata al compuesto A con cloruro de hidrógeno y luego con hexafluorofosfato de potasio, $K^+PF_6^-$, se obtiene la sal C. El compuesto C tiene la fórmula molecular $[(C_3H_6)(C_5H_5)(CO)_3W]PF_6$. Utilice esta información y la regla de los 18 electrones para identificar los compuestos A, B y C. Dibuje una estructura para cada uno y preste particular atención a la hapticidad del hidrocarburo.

21.16 Al tratar al $TiCl_4$ con EtMgBr a temperatura baja, se obtiene un compuesto que es inestable por arriba de los −70° C; sin embargo, si se trata el $TiCl_4$ con MeLi o $LiCH_2SiMe_3$ a baja temperatura, se obtienen compuestos que son estables a temperatura ambiente. Racionalice estas observaciones.

21.17 Sugiera la síntesis de: (a) $[Mo(\eta^7\text{-}C_7H_7)(CO)_3]BF_4$ a partir de $Mo(CO)_6$ y (b) $[IrCl_2(COMe)(CO)(PPh_3)_2]$ a partir de $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

21.18 ¿Qué compuesto esperaría que fuera más estable: $Rh(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ o $Ru(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$? Dé una explicación plausible para explicar esta diferencia en términos de conceptos simples sobre el enlace.

21.19 Proporcione la ecuación para una reacción viable que convierta al $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ en: (a) $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4COCH_3)$ y (b) $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4CO_2H)$.

21.20 Dibuje un esquema de los orbitales a_1' adaptados por simetría para los dos ligantes C_5H_5 en una conformación eclipsada, con una simetría D_{5h}. Identifique los orbitales *s*, *p* y *d* para un átomo metálico que estén entre los dos anillos y puedan tener un traslapo diferente de cero, y determine cuántos orbitales moleculares a_1' se pueden formar.

21.21 El compuesto $Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ añade fácilmente una molécula de HF para producir $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^4\text{-}C_5H_6)]^+$, mientras que el $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ reacciona con un ácido fuerte para formar $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H]^+$ En este último compuesto, el átomo de H se encuentra enlazado al átomo de Fe. Proporcione una explicación razonable para esta diferencia.

21.22 Escriba un mecanismo posible y dé las razones de su respuesta, para las reacciones

(a) $[Mn(CO)_5(CF_2)]^+ + H_2O \rightarrow [Mn(CO)_6]^+ + 2\,HF$

(b) $Rh(CO)(C_2H_5)(PR_3)_2 + RhH(CO)(PR_3)_2 + C_2H_4$

21.23 Se piensa que el mecanismo de la inserción de CO es

$$RMn(CO)_5 \rightleftharpoons (RCO)Mn(CO)_4$$

$$(RCO)Mn(CO)_4 + L \rightleftharpoons (RCO)MnL(CO)_4$$

En el primer paso, se forma el intermediario acilo dejando una posición de coordinación vacante, y en el segundo paso ingresa un ligante. Si el ligante está en una concentración alta, la rapidez será

independiente de [L]. En este límite, ¿qué constante de rapidez puede extraerse de los datos de rapidez?

21.24 (a) ¿Cuál es el número de electrones de valencia de cluster (EVC) característico para los complejos octaédricos y con geometría de prisma trigonal? (b) ¿Se pueden derivar los EVC de la regla de los 18 electrones? (c) Determine la geometría probable (octaédrica o prismática trigonal) del $[Fe_6(C)(CO)_{16}]^{2-}$ y $[Co_6(C)(CO)_{16}]^{2-}$. (En ambos casos, el átomo de C queda en el centro del cluster y se puede considerar que es un donador de cuatro electrones.)

21.15 Con base en la analogía isolobal, escoja los grupos que podrían reemplazar al grupo en negritas en los siguientes complejos:

(a) $Co_2(CO)_9\mathbf{CH}$ OCH_3, $N(CH_3)_2$ o $SiCH_3$

(b) $(OC)_5\mathbf{MnMn}(CO)_5$ I, CH_2 o CCH_3

21.26 Las reacciones de sustitución de ligantes en clusters metálicos suelen ocurrir mediante mecanismos asociativos, y se postula que éstos ocurren debido a la ruptura inicial de un enlace M—M, que deja un sitio de coordinación abierto para el ligante que entra. Si el mecanismo propuesto es aplicable, ¿cuál compuesto esperaría que sufriera el intercambio más rápido con ^{13}CO, $Co_4(CO)_{12}$ o $Ir_4(CO)_{12}$? Sugiera una explicación.

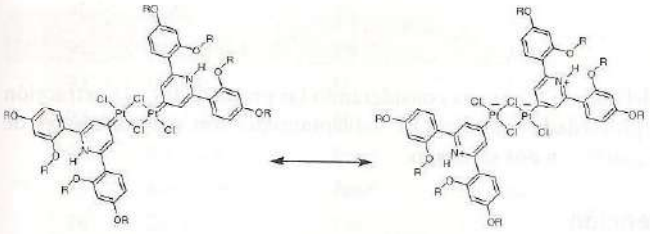
PROBLEMAS

21.1 Proponga la estructura del producto que se obtiene de la reacción de $[Re(CO)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(PPh_3)(NO)]^+$ con $Li[HBEt_3]$. Este último contiene un hidruro que es muy nucleofílico. (Para mayores detalles vea: W. Tam, G.Y. Lin, W.K. Wong, W.A. Kiel, V. Wong y J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 141.)

21.2 El tratamiento de $TiCl_4$ con cuatro equivalentes de NaCp produce un solo compuesto organometálico (junto con NaCl como subproducto). A temperatura ambiente, el espectro de RMN de ^1H muestra un solo singulete; al enfriar a −40° C, este singulete se separa en dos de igual intensidad; si se enfría más, uno de los singuletes se separará en tres señales con una intensidad relativa de 1:2:2. Explique estos resultados.

21.3 Cuando en un carbonilo metálico hay varios ligantes CO, un indicio de las fuerzas de enlace individuales se puede determinar por medio de las constantes de fuerza derivadas a partir de las frecuencias experimentales de IR. En el $Cr(CO)_5(Ph_3P)$, los ligantes *cis*-CO tienen constantes de fuerza más grandes, mientras que en el $Ph_3SnCo(CO)_4$, las constantes de fuerza son más grandes para los ligantes CO en posición *trans*. Sugiera una explicación y señale en qué carbonilos los átomos de C serán susceptibles del ataque de nucleófilos. (Para mayores detalles vea D.J. Darensbourg y M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1 691.)

21.4 A menudo es posible escribir diferentes estructuras resonantes para un compuesto organometálico; por ejemplo, se puede pensar que la estructura que se muestra abajo es un híbrido de resonancia de una estructura tipo carbeno (izquierda) y de una forma aromática en la que las cargas están separadas (derecha).



Sugiera algunas maneras de distinguir —si es que fuera posible— entre estas dos formas resonantes. (Para mayores detalles vea G.W.V. Cave, A.J. Hallett, W. Errington y J.P. Rourke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 3 270.)

21.5 Describa cómo se ha utilizado la RMN para identificar inequívocamente complejos con alcanos de los metales *d*. Vea S. Geftakis y G.E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9 953 y D.J. Lawes, S. Geftakis y G.E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4 134.

21.6 El complejo de dinitrógeno $Zr_2(\eta^5\text{-}Cp^*)_4(N_2)_3$ ha sido aislado y su estructura ha sido determinada por experimentos de difracción de rayos X de un monocristal. Cada átomo de Zr está enlazado con dos Cp* y un N_2 terminal. El tercer N_2 forma un puente entre los átomos de Zr en un arreglo ZrNNZr casi lineal. Antes de consultar cualquier material de referencia, escriba una estructura posible para este compuesto que explique el espectro de RMN de ^1H que se obtiene cuando la muestra se mantiene a −7° C. Este espectro muestra dos singuletes, lo cual indica que los anillos Cp* están en dos ambientes distintos. A temperatura superior a la ambiente, estos anillos se vuelven equivalentes en la escala de la RMN, y la RMN de ^{15}N indica que un intercambio de N_2 entre los ligantes terminales y el N_2 disuelto correlaciona con el proceso que interconvierte los sitios del ligante Cp*. Proponga una manera de cómo este equilibrio podría interconvertir los sitios de los ligantes Cp*. (Para mayores detalles vea J.M. Manriquez, D.R. McAlister, E. Rosenberg, H.M. Shiller, K.L. Willamson, S.I. Chan y J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3 078.)

21.7 ¿Cómo podría, sin lugar a dudas, identificar un complejo organometálico que contiene un átomo de gas noble como ligante? Vea G.E. Ball, T.A. Darwish, S. Geftakis, M.W. George, D.J. Lawes, P. Portius y J.P. Rourke, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2005, **102**, 1 853.

21.8 Si alguna de las siguientes frases es incorrecta, proporcione una corrección y un ejemplo que sustente su corrección. (a) Una señal de RMN a campo alto es característica de un ligante hidruro en los complejos organometálicos de los grupos 8 y 9. (b) La aparición de una sola señal en el espectro de RMN de ^1H de un complejo metálico con ciclooctatetraeno es la prueba de que el ligante está enlazado de una manera simétrica η^8. (c) Los compuestos planos cuadrados a 16 electrones generalmente sufren reacciones de sustitución de ligantes mediante un mecanismo disociativo. (d) Los enlaces metal-metal en los clusters generalmente se vuelven más débiles cuando se va hacia abajo en un grupo en el boque *d*.

21.9 ¿A qué conclusiones se puede llegar a partir del tipo de enlace y la reactividad de un dihidrógeno enlazado a un metal del bloque *d* con un bajo estado de oxidación que pueda ser aplicable al enlace de un alcano a un metal? ¿Qué implicaciones podría tener esto en la adición oxidativa de un hidrocarburo a un átomo metálico? (Vea, por ejemplo, R.H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4 083.)

21.10 Compare y contraste los carbenos de Fischer y Schrock. Vea E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 1976, **14**, 1 y R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **12**, 98.

22 Los metales del bloque *f*

Los elementos

22.1 Abundancia y obtención

22.2 Propiedades físicas y usos

Química de los lantanoides

22.3 Tendencias generales

22.4 Compuestos iónicos binarios

22.5 Óxidos ternarios y complejos

22.6 Compuestos de coordinación

22.7 Propiedades ópticas y espectros de los complejos de los lantanoides

22.8 Compuestos organometálicos

Química de los actinoides

22.9 Tendencias generales

22.10 Torio y uranio

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

En este capítulo discutiremos la química de los elementos del bloque *f*. En este bloque hay dos series, cada una con 14 elementos, y para una buena parte de ellos se ha descrito una química con muy poca diversidad. Esta falta de diversidad para los elementos $4f$ (los lantanoides) normalmente se asocia con la naturaleza de los electrones $4f$, ubicados a considerable profundidad. Las propiedades químicas de los lantanoides son similares a las de otros metales electropositivos. El hecho de que sólo dos de los elementos $5f$ (los actinoides) se puedan encontrar en la naturaleza —el resto de los actinoides son elementos sintéticos y a menudo intensamente radiactivos— ha impedido su estudio, de forma que sólo se sabe muy poco acerca de las propiedades químicas de muchos de ellos.

Las dos series de los elementos que están en el bloque *f* corresponden al llenado de los siete orbitales $4f$ y $5f$, respectivamente. Esta ocupación de los orbitales *f* de f^1 hasta el f^{14} corresponden a los elementos que van desde el cerio al lutecio en el periodo 6 y del torio hasta el laurencio en el periodo 7, no obstante y debido a las semejanzas entre sus propiedades químicas, tanto al lantano como al actinio se les suele incluir en las discusiones referentes al bloque *f*, como se hará en este capítulo. Los elementos $4f$ se conocen con el nombre de **lantanoides** (anteriormente —y aun hoy de manera frecuente— se les denominaba **lantanoides**), mientras que los elementos $5f$ se conocen como **actinoides** (los **"actinoides"**). Existe una notable uniformidad en las propiedades de los elementos $4f$ y una mayor diversidad en la química de los elementos $5f$. Un lantanoide en general se representa con el símbolo Ln y un actinoide como An. En algunas ocasiones, a los lantanoides se les denomina *elementos de las tierras raras*, aunque ese nombre resulta inapropiado debido a que no son particularmente raros, excepto el prometio, que no posee isómeros estables.

Los elementos

El estudio de los elementos del bloque *f* se inicia considerando las propiedades y la extracción de los elementos. Como las propiedades químicas de los lantanoides son muy diferentes de las de los actinoides, éstas se analizarán por separado.

22.1 Abundancia y obtención

Puntos clave: Las fuentes principales de lantanoides son los fosfatos minerales; a su vez, el actinoide más importante, el uranio, se obtiene a partir de su óxido.

Con excepción del prometio, los lantanoides son elementos bastante comunes en la corteza terrestre; de hecho, incluso el lantanoide menos frecuente o más "raro", el tulio, tiene una abundancia en la corteza terrestre que es similar a la del yodo. El mineral que es la fuente principal de los lantanoides tempranos (a la izquierda del bloque) es la monacita, $(Ln,Th)PO_4$, que contiene mezclas de lantanoides y torio. Otro fosfato mineral, la xenotima (de composición similar), es la fuente principal de los lantanoides más pesados (y del itrio, que tiene un radio atómico y propie-

dades químicas similares). El estado de oxidación común de los lantanoides es Ln(III), lo cual hace que su extracción y separación sean muy difíciles, aunque el cerio, que puede oxidarse a Ce(IV), y el europio, que puede reducirse a Eu(II), se separan de otros lantanoides aprovechando su química redox. La separación del resto de los iones Ln^{3+} se lleva a cabo a gran escala mediante un proceso de extracción líquido-líquido multietapas en el que los iones se distribuyen entre una fase acuosa y una fase orgánica que contiene ligantes con los cuales forman complejos. Cuando se requiere una gran pureza, se utiliza la cromatografía de intercambio iónico para separar los diferentes iones lantanoide. Los lantanoides metálicos puros y en forma de mezcla se preparan por electrólisis de los halogenuros de los lantanoides fundidos.

Más allá del plomo ($Z = 82$), ningún elemento tiene un isótopo estable; sin embargo, dos de los actinoides, el torio (Th, $Z = 90$) y el uranio (U, $Z = 92$), tienen isótopos con vidas medias lo suficientemente prolongadas como para permitir que aún persistan cantidades significativas de ellos, desde su formación en la explosión de la supernova de la estrella que precedió a la formación del Sol (sección 1.2). En la tabla 22.1 se muestran las vidas medias de los isótopos más estables de los actinoides.

El torio se extrae tanto de la monacita como de la torita (compuesta, esencialmente, por $ThSiO_4$); las menas más importantes del uranio, la uranita y la pecblenda, tienen fórmulas aproximadas UO_2 y U_3O_8, respectivamente. La fuente principal de los otros actinoides es la síntesis por medio de reacciones nucleares; todos ellos son más radiactivos que el torio y el uranio.

22.2 Propiedades físicas y usos

Puntos clave: Los lantanoides son metales reactivos que se utilizan en pequeña escala en aplicaciones especializadas; por su parte, el uso primario de los actinoides está restringido debido a su radiactividad.

Los lantanoides son metales blancos y blandos que tienen densidades comparables a las de los metales 3*d* (6-10 g cm^{-3}). Para ser metales, son conductores relativamente pobres tanto de calor como de electricidad: sus conductividades térmicas y eléctricas son 25 y 50 veces menores, respectivamente, que la del cobre. Estos metales reaccionan con el vapor y con los ácidos diluidos, aunque en cierto grado se pasivan con una capa de óxido.

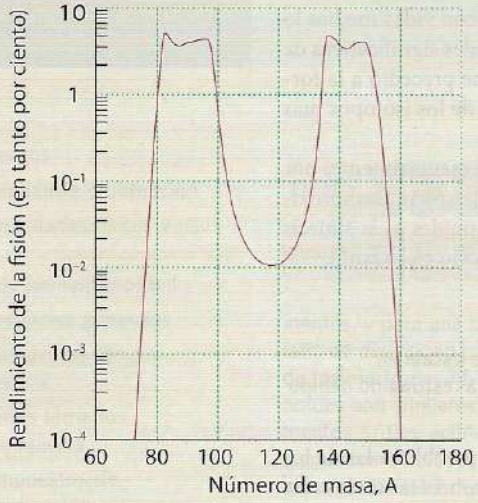
Una mezcla de lantanoides tempranos que incluye al cerio, conocida comercialmente como *mischmetal*, se usa en la fabricación del acero para eliminar impurezas como el oxígeno, el hidrógeno, el azufre y el arsénico, las cuales reducen su resistencia mecánica y su ductilidad. Los compuestos de los lantanoides tienen una gran cantidad de aplicaciones, muchas de las cuales se relacionan con las propiedades ópticas asociadas con las transiciones *f-f* (sección 22.7): el óxido y el ortovanadato de europio se utilizan como materiales fosforescentes rojos en tubos de rayos

Tabla 22.1 Vida media de los isótopos más estables de los actinoides

Z	Nombre	Símbolo	Número de masa	$t_{\frac{1}{2}}$
89	Actinio	Ac	227	21.8 años
90	Torio	Th	232	1.41×10^{10} años
91	Protactinio	Pa	231	3.28×10^{4} años
92	Uranio	U	238	4.47×10^{9} años
93	Neptunio	Np	237	2.14×10^{6} años
94	Plutonio	Pu	244	8.1×10^{7} años
95	Americio	Am	243	7.38×10^{3} años
96	Curio	Cm	247	1.6×10^{7} años
97	Berquelio	Bk	247	1.38×10^{3} años
98	Californio	Cf	251	900 años
99	Einstenio	Es	252	460 días
100	Fermio	Fm	257	100 días
101	Mendelevio	Md	258	55 días
102	Nobelio	No	259	1.0 h
103	Laurencio	Lr	260	3 min

Cuadro 22.1 Fisión nuclear

La fisión de elementos pesados, como el ^{235}U, puede ser inducida cuando éstos son bombardeados por neutrones. Los neutrones térmicos (neutrones con velocidades bajas) inducen la fisión del ^{235}U produciendo dos núclidos de masa media y liberando una importante cantidad de energía. Esto último se debe a que la energía de unión por nucleón disminuye continuamente para los números atómicos mayores a 26 (Fe; véase figura 1.1). El que haya una gran probabilidad de que ocurra una fisión asimétrica del núcleo de uranio queda de manifiesto con los dos máximos que presenta la curva de distribución de los productos de fisión (véase la ilustración), los cuales oscilan alrededor de los números de masa 95 (isótopos del Mo) y 135 (isótopos del Ba). Casi todos los productos de fisión son núclidos inestables. Los más problemáticos son aquellos que tienen una vida media en el intervalo de años y siglos: éstos decaen lo suficientemente rápido como para no ser muy radiactivos, pero de la misma manera no decaen lo suficientemente rápidos como para desaparecer en un tiempo conveniente.



Las primeras plantas nucleares dependían de la fisión del uranio para generar calor, con el cual a su vez se genera vapor que puede impulsar turbinas de la misma manera como las plantas de energía eléctrica convencionales hacen uso de la quema de combustibles para producir calor. Sin embargo, la energía producida por la fisión de un elemento pesado es enorme comparada con la que puede generarse al quemar combustibles convencionales; por ejemplo, la combustión completa de 1 kg de octano produce aproximadamente 50 MJ, mientras que la energía liberada por la fisión de 1 kg de ^{235}U es de alrededor de 2 TJ (1 TJ = 10^{12} J), unas 40 000 veces más que el primero. Posteriormente, se diseñaron plantas nucleares que usan plutonio, normalmente mezclado con uranio. Aunque el poder nuclear ofrece la posibilidad de obtener grandes cantidades de energía a bajo costo, aún no se ha encontrado un método satisfactorio para eliminar los desechos radiactivos que se producen.

catódicos, mientras que el neodimio (Nd^{3+}), el samario (Sm^{3+}) y el holmio (Ho^{3+}) se utilizan en láseres de estado sólido.

La densidad de los actinoides aumenta desde los 10.1 g cm^{-3} del actinio hasta los 20.4 g cm^{-3} del neptunio, antes de disminuir para los elementos del resto de la serie. El plutonio metálico a presión atmosférica exhibe al menos seis fases distintas, presentándose entre ellas diferencias de densidad de más de 20%. Muchas de las propiedades físicas y químicas de los actinoides son aún desconocidas debido a que sólo se han podido aislar cantidades minúsculas de estos elementos, además de ser radiactivos. En adición, muchos de los actinoides son tóxicos y se consideran peligrosos. El principal uso de los actinoides tiene lugar en reactores (cuadro 22.1) y en armas nucleares.

Química de los lantanoides

Todos los lantanoides son metales electropositivos que tienen propiedades químicas muy semejantes. A menudo, la única diferencia significativa que existe entre dos lantanoides diferentes es su tamaño; la posibilidad de seleccionar un lantanoide con un tamaño particular permite modular las propiedades de los compuestos resultantes.

22.3 Tendencias generales

Puntos clave: Los lantanoides son metales electropositivos que comúnmente se encuentran como Ln(III); otros estados de oxidación alcanzan la estabilidad sólo cuando la capa *f* está vacía, semillena o llena.

Todos los elementos desde el La hasta el Lu son altamente electropositivos, con valores de electronegatividad entre la del Li y la del Mg. La tendencia de estos elementos es a favorecer el estado de oxidación Ln(III), con una uniformidad que no se observa en ningún otro lugar de la tabla periódica. Sin embargo, otras propiedades de estos elementos varían de manera significativa; por ejemplo, el radio de los iones Ln^{3+} disminuye de manera continua desde los 116 pm del La^{3+} hasta los 98 pm del Lu^{3+} (tabla 22.2). La disminución en el radio iónico se atribuye, en parte, al incremento del valor de Z_{ef} conforme los electrones llenan el subnivel 4*f* (sección 1.8),

Tabla 22.2 Nombres, símbolos y selección de propiedades de los lantanoides

Z	Nombre	Símbolo	Configuración (M^{3+})	$E^{\ominus}$/V	$r(M^{3+})$pm*	N.O.†
57	Lantano	La	[Xe]	−2.38	116	2(n), **3**, 4
58	Cerio	Ce	$[Xe]f^1$	−2.34	114	2(n), **3**, 4
59	Praseodimio	Pr	$[Xe]f^2$	−2.35	113	2(n), **3**, 4
60	Neodimio	Nd	$[Xe]f^3$	−2.32	111	2(n), **3**
61	Prometio	Pm	$[Xe]f^4$	−2.29	109	**3**
62	Samario	Sm	$[Xe]f^5$	−2.30	108	2(n), **3**
63	Europio	Eu	$[Xe]f^6$	−1.99	107	2, **3**
64	Gadolinio	Gd	$[Xe]f^7$	−2.28	105	**3**
65	Terbio	Tb	$[Xe]f^8$	−2.31	104	**3**, 4
66	Disprosio	Dy	$[Xe]f^9$	−2.29	103	2(n), **3**,
67	Holmio	Ho	$[Xe]f^{10}$	−2.33	102	**3**
68	Erbio	Er	$[Xe]f^{11}$	−2.32	100	**3**
69	Tulio	Tm	$[Xe]f^{12}$	−2.32	99	2(n), **3**
70	Iterbio	Yb	$[Xe]f^{13}$	−2.22	99	2, **3**
71	Lutecio	Lu	$[Xe]f^{14}$	−2.30	98	**3**

* Radio iónico para un número de coordinación de 8 (tomado de R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751).
† Los números de oxidación en negritas indican los estados más estables; (n) señala que el estado de oxidación es estable sólo en condiciones no acuosas.

aunque algunos cálculos detallados indican que existen algunos efectos relativistas sutiles que contribuyen de manera sustancial a este fenómeno. Esta disminución de 18% en el tamaño del radio causa que la entalpía de hidratación aumente a lo largo de la serie. Los potenciales de reducción de los lantanoides son muy similares: el potencial normal del par La^{3+}/La es de −2.38 V, muy parecido al del par Lu^{3+}/Lu, −2.30 V, que se encuentra en el otro extremo de la serie.

La abundancia de los lantanoides como Ln(III) se atribuye normalmente a que, una vez que se han removido los electrones de valencia *s* y *d*, los electrones *f* son atraídos fuertemente por el núcleo, lo cual origina que no puedan expandirse más allá de lo que es el core del xenón. Por lo tanto, un ion Ln^{3+} no tiene orbitales frontera con una preferencia direccional, y los enlaces que pueda establecer se consideran más bien como consecuencia de la atracción electrostática entre iones. La estabilización del campo de los ligantes no influye en las propiedades químicas de los complejos de los lantanoides. En adición a esta tendencia de la formación de iones Ln^{3+} en la serie, también existen estados de oxidación atípicos que son más comunes cuando el ion puede tener un subnivel *f* vacío (f^0), semilleno (f^7) o lleno (f^{14}) (tabla 22.2). Así por ejemplo, el Ce^{3+}, que es un ion f^1, puede oxidarse al ion f^0 Ce^{4+}, que es un fuerte agente oxidante muy útil. Después del Ce^{3+}, el siguiente estado de oxidación atípico más abundante es el Eu^{2+}, que es un ion f^7 que reduce al agua.

Los iones Ln^{3+} son ácidos de Lewis duros, como lo indica su preferencia por los ligantes que contienen F^- y oxígeno, así como al hecho de que frecuentemente se encuentran en minerales que contienen PO_4^{3-}.

22.4 Compuestos iónicos binarios

Puntos clave: Las estructuras de los compuestos iónicos de los lantanoides son determinadas por el tamaño del ion lantanoide; se conocen óxidos binarios, halogenuros, hidruros y nitruros.

Los iones lantanoide(III) tienen radios que varían entre 116 y 98 pm; en comparación, el Fe^{3+} tiene un radio iónico de 64 pm. Generalmente, el volumen que ocupa un ion Ln^{3+} es de alrededor de cuatro o cinco veces más que el ocupado por un ion de un metal 3*d*. A diferencia de lo que sucede con los átomos de los metales 3*d*, que rara vez exceden un número de coordinación de 6 (siendo 4 el más común), los compuestos de los lantanoides a menudo poseen números de coordinación elevados y una amplia varidedad de ambientes de coordinación.

Los óxidos binarios de los lantanoides(III), Ln_2O_3, poseen estructuras moderadamente complejas en las cuales el número de coordinación de los iones lantanoide es, típicamente, 7 (o una mezcla de 6 y 7). Se conocen diversos tipos de estructuras relacionadas denominadas como

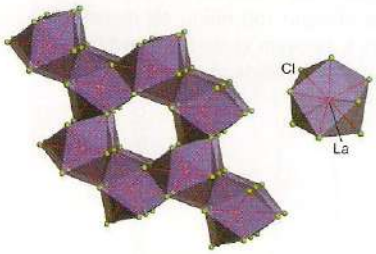


Figura 22.1 Estructura de $LaCl_3$, representada como antiprismas con ápices con unidades de $LaCl_9$ compartiendo vértices.

A-, B- y C-Ln_2O_3, y muchos de los óxidos son polimórficos, exhibiendo transiciones entre las distintas estructuras presentes conforme se modifica la temperatura. Las geometrías de coordinación quedan determinadas por el radio del ion lantanoide, con el número de coordinación promedio del catión en las estructuras disminuyendo conforme lo hace también el radio iónico. Por ejemplo, el ion La^{3+} en el La_2O_3 tiene un número de coordinación 7, mientras que el ion Lu^{3+} en el Lu_2O_3 tiene un número de coordinación 6. En los casos en los que se puedan tener iones Ln^{4+} (como en el del cerio, el praseodimio y el terbio), el LnO_2 adopta la estructura de la fluorita, como lo anticipan las reglas de la relación radial (sección 3.10).

Los trihalogenuros de lantanoide(III) tienen características estructurales complejas debido a los altos números de coordinación que poseen estos iones relativamente voluminosos. Por ejemplo, en el LaF_3 el La^{3+} está en un ambiente irregular con un número de coordinación de 11, mientras que en el $LaCl_3$ posee un número de coordinación de 9 en un ambiente prismático trigonal con tres ápices (figura 22.1). Hacia el final de la serie de los lantanoides los miembros más pequeños de ésta poseen diferentes tipos de estructuras para los trihalogenuros, con geometrías de prisma trigonal distorsionado con tres ápices para LnF_3 (figura 22.2) y estructuras en capas basadas en un empaquetamiento cúbico compacto hexacoordinado para el $LnCl_3$. El cerio es el único lantanoide que forma un tetrahalogenuro (CeF_4); éste cristaliza con una estructura formada por poliedros que poseen unidades de CeF_8 que comparten vértices (figura 22.3).

Todos los lantanoides forman hidruros con estequiometría LnH_2 y adoptan la estructura de la fluorita (sección 3.9a), la cual se basa en un empaquetamiento cúbico compacto para los iones hidruro con los iones lantanoide ocupando todos los huecos tetraédricos. Dichos compuestos tienen propiedades metálicas, debido a que los electrones de valencia remanentes llenan parcialmente una banda de conducción. El hidruro de cerio puede ser oxidado por el hidrógeno en mayor medida para formar una serie de fases no estequiométricas de fórmula CeH_{2+x}, con iones hidruro adicionales incorporados en la red tipo fluorita. Algunos de los lantanoides más pequeños (como el disprosio, el iterbio y el lutecio) forman trihidruros estequiométricos, LnH_3. Los hidruros metálicos complejos basados en lantano, como el $LaNi_5H_6$, se han estudiado extensamente como posibles materiales para almacenar hidrógeno. Se conocen nitruros binarios, LnN, para todos los lantanoides, los cuales adoptan el tipo de estructura de la sal gema, con iones Ln^{3+} y N^{3-} alternándose en la retícula.

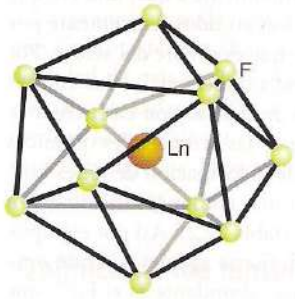


Figura 22.2 Estructura de prisma trigonal distorsionado con tres ápices del LnF_3.

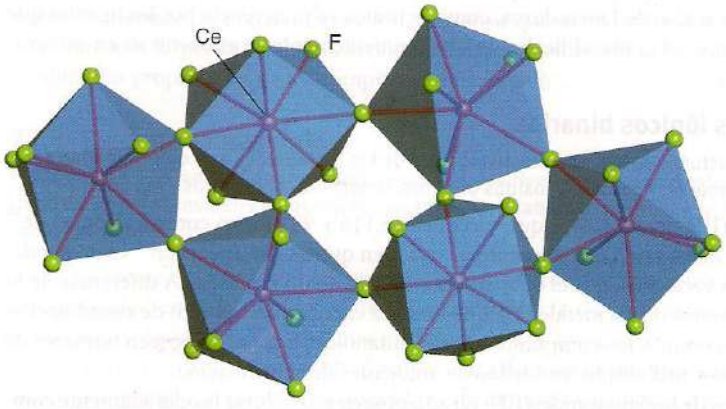


Figura 22.3 Estructura del CeF_4, que contiene antiprismas con unidades de CeF_8 que comparten vértices.

22.5 Óxidos ternarios y complejos

Punto clave: Los iones lantanoide se encuentran a menudo en perovskitas y granates, en los que la capacidad de cambiar de tamaño del ion permite modificar las propiedades de los materiales.

Los lantanoides constituyen una buena fuente de cationes estables, voluminosos y trivalentes de diversos radios iónicos; en consecuencia, pueden tomar una o más posiciones catiónicas en óxidos ternarios o más complejos. Por ejemplo, se pueden preparar fácilmente perovskitas del tipo ABO_3 con lantano en el sitio del catión A, como sucede con el $LaFeO_3$. Incluso, algunos tipos de estructuras distorsionadas han recibido su nombre relacionándolos con sistemas que constituyen los lantanoides; un ejemplo es la estructura tipo del $GdFeO_3$, que posee octaedros con unidades de FeO_6 en los vértices —que son compartidos— dispuestos alrededor del ion Gd^{3+}, como sucede en la estructura de la perovskita (figura 3.38), si bien los octaedros se encuentran inclinados entre sí. Esta inclinación permite que haya mejor coordinación con el ion central Gd^{3+}. La facilidad con la que puede cambiar su tamaño el ion B^{3+} en una serie de compuestos de fórmula $LnBO_3$ permite modificar de manera controlada las propiedades físicas del óxido complejo. Por ejemplo, en la serie de compuestos con fórmula $LnNiO_3$, con Ln = Pr hasta Eu, la temperatura de transición aislante-metal, T_{AM}, aumenta conforme disminuye el radio iónico del lantanoide:

	$PrNiO_3$	$NdNiO_3$	$EuNiO_3$
$r(Ln^{3+})$ / pm	113	111	107
T_{AM} / K	135	200	480

Debido a que la celda unitaria de la perovskita se encuentra presente en muchas estructuras de óxidos más complejos, se suelen utilizar lantanoides en ese tipo de materiales. Un ejemplo conocido es el de los cupratos superconductores de alta temperatura '1-2-3', $LnBa_2Cu_3O_7$. El mejor conocido de éstos posee Ln = Y, pero todos los lantanoides pueden formar estructuras similares (sección 23.8).

Los iones lantanoide no pueden acomodarse en la estructura de las espinelas (figura 3.40), pues los huecos tetraédricos y octaédricos que hay en el arreglo de empaquetamiento compacto de los iones O^{2-} resultan ser pequeños. Sin embargo, existen materiales con estequiometría $M_3M'_2(XO_4)_3$, donde M y M' son generalmente cationes con cargas +2 y +3 y X es Si, Al, Ga, Ge, etc.; dichos materiales adoptan la estructura del granate, y en ellos hay sitios de octacoordinación que sí pueden ser ocupados por iones lantanoide. Como ejemplos pueden citarse al granate de itrio y aluminio (YAG), que es el material huésped para los iones neodimio en el material Nd-YAG utilizado en láseres, y al granate del itrio y hierro (YIG), que es un material ferrimagnético muy importante empleado en dispositivos de comunicación óptica y por microondas (figura 22.4).

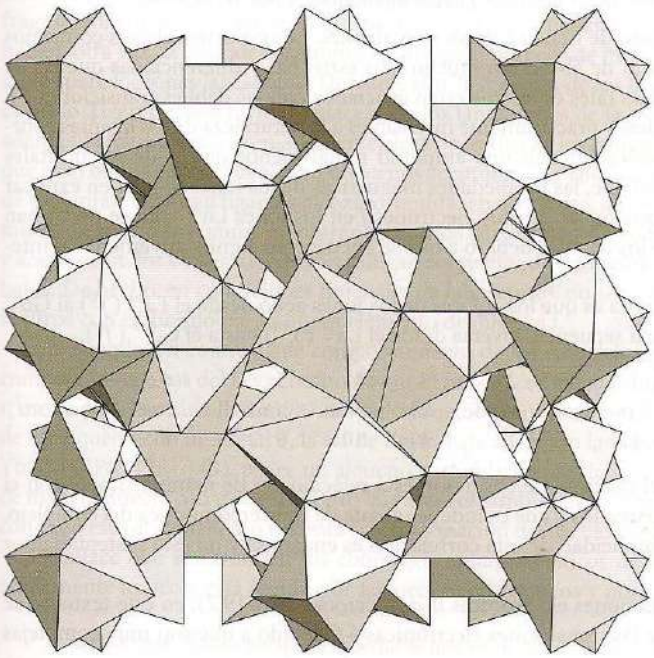
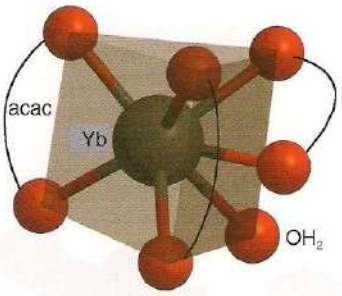
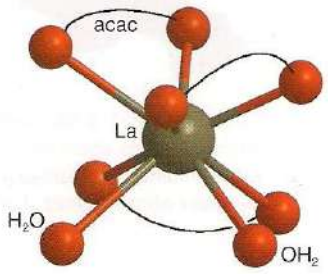


Figura 22.4 Estructura del granate mostrada en forma de poliedros unidos de AO_8, BO_4 y MO_6. Los sitios de coordinación octacoordinados que ocupa el itrio pueden ser ocupados por otros lantanoides.



1 $[Yb(acac)_3(OH_2)]$



2 $[La(acac)_3(OH_2)_2]$

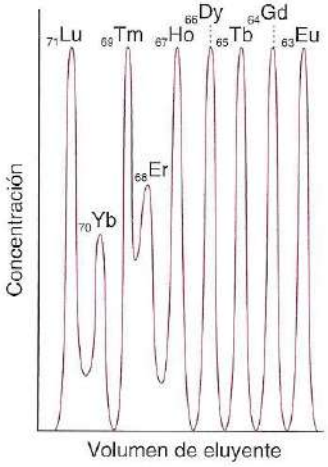


Figura 22.5 Elución de los iones de los lantanoides pesados en una columna de intercambio catiónico utilizando 2-hidroxiisobutirato de amonio como eluyente. Debe notarse que los lantanoides de mayor número atómico eluyen primero debido a que sus radios son menores y se complejan más fuertemente con el eluyente.

22.6 Compuestos de coordinación

Punto clave: Los lantanoides con números de coordinación altos suelen formar complejos con ligantes que adoptan geometrías que minimizan las repulsiones ligante-ligante.

Los iones relativamente voluminosos Ln^{3+} suelen adoptar estructuras en las que alcanzan números de coordinación altos. Los variados ambientes de coordinación que muestran en estado sólido también se encuentran en solución. La variedad de las estructuras que pueden adoptar los lantanoides es consistente con la perspectiva de que los electrones *f* se ubican hacia el interior del átomo y no tienen una influencia estereoquímica significativa, por lo cual los ligantes adoptan posiciones en las que se minimicen las repulsiones entre ellos; además, los ligantes polidentados deben satisfacer sus propias limitaciones estereoquímicas, algo muy parecido a lo que sucede con los complejos de los elementos del bloque *s* y del Al^{3+}. Por ejemplo, se han preparado muchos complejos de lantanoides con éteres corona y con β-dicetonatos como ligantes. Se cree que el número de coordinación para el $[Ln(OH_2)_n]^{3+}$ en solución acuosa es de 9 para los primeros lantanoides y de 8 para los últimos, que son los miembros más pequeños de la serie; sin embargo, estos iones son muy lábiles, y las mediciones que se pueden realizar tienen una incertidumbre elevada. De forma semejante, se observa una variación notoria en los números de coordinación y las estructuras de las sales y complejos de los lantanoides. Por ejemplo, el pequeño catión iterbio, Yb^{3+}, forma el complejo heptacoordinado $[Yb(acac)_3(OH_2)]$, mientras que el ion La^{3+}, más voluminoso, es octacoordinado en el complejo $[La(acac)_3(OH_2)_2]$. Estos complejos tienen una estructura aproximadamente de prisma trigonal con un ápice (**1**) y de antiprisma cuadrado (**2**), respectivamente.

El ligante β-dicetonato parcialmente fluorado, $CF_3COCHCOCF_3$, conocido como *fod*, forma complejos con iones Ln^{3+} que son volátiles y solubles en disolventes orgánicos. Debido a su volatilidad, estos complejos se utilizan como precursores en la síntesis de superconductores que contienen lantanoides, mediante deposición de vapor (sección 23.6).

Los ligantes con carga tienen generalmente mayor afinidad por los iones Ln^{3+} más pequeños, y el aumento que se produce en las constantes de formación al pasar del Ln^{3+} más voluminoso y ligero (situado a la izquierda de la serie) al Ln^{3+} más pequeño y pesado (situado a la derecha de la serie) proporciona un método adecuado para separar por cromatografía a estos iones (figura 22.5). En los primeros tiempos de la química de los lantanoides, antes de que se desarrollara la cromatografía de intercambio iónico, se utilizaban tediosas cristalizaciones repetitivas para separar a los elementos.

22.7 Propiedades ópticas y espectros de los complejos de lantanoides

Punto clave: Los iones lantanoide tienen, por lo general, espectros de absorción débiles pero con máximos muy agudos debido a que los orbitales *f* están apantallados por los ligantes.

La mayoría de los iones lantanoide tienen colores muy débiles. Los espectros de sus complejos muestran generalmente bandas de absorción mucho más estrechas y diferenciadas que las de los complejos de los metales *d*. Tales espectros están asociados con las débiles transiciones *f*-*f*. El que las bandas sean estrechas y prácticamente insensibles a la naturaleza de los ligantes coordinados indica que los orbitales *f* tienen una amplitud radial menor que la de los orbitales llenos 5*s* y 5*p*. De forma semejante, las propiedades magnéticas de los iones se pueden explicar si se toma en cuenta la suposición de que los electrones *f* en los iones Ln^{3+} sólo se perturban ligeramente por la acción de los ligantes debido a que se encuentran significativamente al interior del átomo.

Una característica sistemática es que los colores de los iones acuo desde el La^{3+} (f^0) al Gd^{3+} (f^7) tienden a repetirse en una secuencia inversa desde el Lu^{3+} (f^{14}) hasta el Gd^{3+} (f^7):

Electrones *f*:	0	1	2	3	4	5	6	7
Color:	incoloro	incoloro	verde	lila	rosa	amarillo	rosa	incoloro
Electrones *f*:	14	13	12	11	10	9	8	

Esta secuencia sugiere que el máximo de absorción está relacionado de manera simple con el número de electrones *f* desapareados y que es independiente de la estereoquímica del complejo. Por desgracia, la aparente simplicidad de esta correlación es engañosa y no está sustentada por ningún análisis detallado.

En contraste con las transiciones electrónicas *d*-*d* (secciones 19.3-19.7), en este texto no se hará un análisis profundo de las transiciones electrónicas *f*-*f*, debido a que son muy complejas

(por ejemplo, hay 91 microestados para una configuración f^2); sin embargo, esta situación se simplifica un poco gracias a que los orbitales *f* están muy internos en el átomo y sólo se traslapan débilmente con los orbitales de los ligantes. Por eso, como una primera aproximación, sus espectros pueden ser discutidos sin tomar en cuenta el tipo de ion.

Un análisis un poco más profundo del espectro visible de los lantanoides revela que el esquema del acoplamiento de Russell-Saunders sigue siendo una buena aproximación a pesar de que los elementos tienen números atómicos altos, debido a que los electrones *f* penetran sólo ligeramente en las capas internas.[1] Como resultado de lo anterior, no se ven afectados por el elevado campo eléctrico del núcleo y, por lo tanto, su acoplamiento espín-órbita es débil.

El gran número de microestados que tiene cada configuración electrónica se traduce en una elevada cantidad de términos y, por ende, de posibles transiciones. Como los orbitales *f* interactúan sólo débilmente con los ligantes enlazados al ion metálico, existe un bajo acoplamiento entre las transiciones electrónicas y las vibraciones moleculares, lo que conduce a que las bandas de absorción sean estrechas. Por lo tanto, el espectro de absorción visible de los lantanoides exhibe generalmente una gran cantidad de máximos estrechos, en contraste con lo que sucede con los metales *d*, cuyos espectros suelen contar con una o dos bandas de absorción anchas. En la figura 22.6 se muestra el espectro del Pr^{3+} (ac), f^2, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, el cual cuenta con un estado basal ^3H. Las seis bandas han sido asignadas haciendo uso de los símbolos de los términos del ion libre.

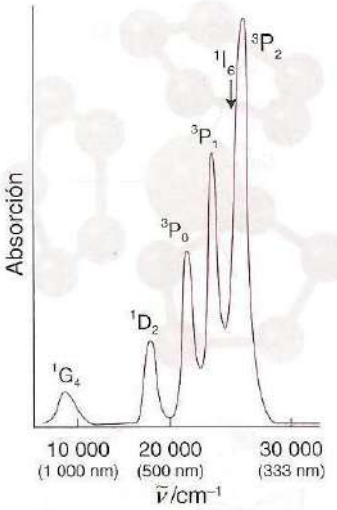


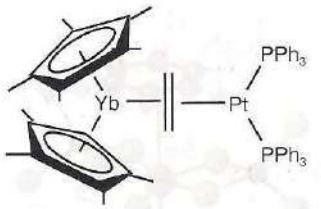
Figura 22.6 Espectro de absorción del ion Pr^{3+} (ac), f^2 (^3H), en la región visible.

Con excepción del La^{3+} (f^0) y del Lu^{3+} (f^{14}), todos los lantanoides son luminiscentes, mostrando el Eu^{3+} (f^6) y el Tb^{3+} (f^8) emisiones particularmente fuertes. En parte, esto se debe al gran número de estados excitados que existen, lo cual aumenta la posibilidad del cruzamiento entre sistemas y, por ende, la población de estados excitados de multiplicidades de espín diferentes de la del estado basal. En parte también, la luminiscencia se deriva de que el electrón excitado sólo interaccione débilmente con su entorno, lo cual produce un tiempo de vida no radiativo para el estado excitado que es bastante prolongado. La luminiscencia de los complejos de los lantanoides es la razón por la cual se utilizan como materiales fosforescentes en las pantallas de televisión.

22.8 Compuestos organometálicos

Puntos clave: La mayoría de los compuestos organometálicos de los lantanoides tienen ligantes que son buenos donadores, mientras que los complejos con ligantes aceptores son poco frecuentes; el enlace en los complejos se explica mejor desde el punto de vista de las interacciones iónicas; asimismo, existen similitudes entre los compuestos organometálicos de los lantanoides y aquellos de los metales tempranos del bloque *d*.

En concordancia con la idea de que los iones lantanoide tienen orbitales frontera no direccionales, no debe resultar sorprendente el que estos iones no tengan una química organometálica rica. En particular, la ausencia de orbitales que puedan formar enlaces por retrodonación con fragmentos orgánicos (debido a que los orbitales 5*d* se hallan vacíos y a que los orbitales 4*f* se hallan, otra vez, al interior del átomo), restringe el número de modos de enlace que están disponibles para los iones lantanoide. Debido a ello, la mayoría de los ligantes que se estudiaron en el capítulo 21 no pueden formar enlaces con los lantanoides de la manera como se describió allí; además, la naturaleza extremadamente electropositiva de los lantanoides precisa que los ligantes que sean buenos donadores, pero no bienos aceptores. Por ello, es común encontrar compuestos de los lantanoides con ligantes alcóxido, amida y halogenuro, que son buenos donadores σ y π, mientras que no es común encontrar complejos con ligantes CO o fosfina, que son donadores σ y aceptores π, los cuales, se sabe, estabilizan complejos de los metales *d* con estados de oxidación bajos. De hecho, en condiciones normales de laboratorio, no se conocen compuestos metálicos neutros con carbonilo para ningún elemento del bloque *f*.

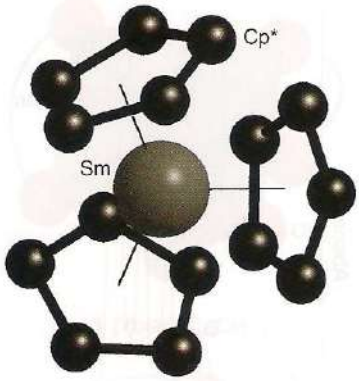


3 $[(Cp^*)_2Yb(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$

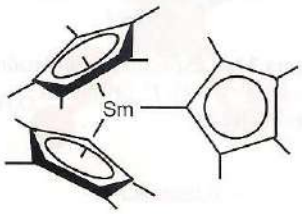
Un ejemplo del contrastante comportamiento de los complejos organometálicos del grupo *d* comparados con los del *f* es el hecho de que el primer complejo de un lantanoide con un alqueno η^2 no se describió sino hasta 1987, un siglo y medio después de que fue aislado el primer complejo de un alqueno con un metal *d*, la sal de Zeise. Este complejo lantanoide con un alqueno, $[(Cp^*)_2Yb(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ (**3**), posee un alqueno particularmente rico en electrones que está enlazado de manera directa con un centro Pt(0) que a su vez también es rico en electrones; así, se piensa que con todo esto el alqueno no necesita la retrodonación del iterbio para estabilizarse.

El enlace que se forma en los complejos organometálicos de los lantanoides es predominantemente iónico y está regido por factores electrostáticos y por requerimientos estéricos. En

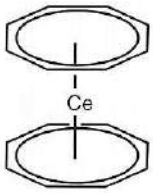
[1] *N. del R.T.*: Son situaciones aparte el hecho de que los electrones en los orbitales *f* se encuentren al interior del átomo y, por otro lado, que estos mismos orbitales *f* tengan una penetración considerable.



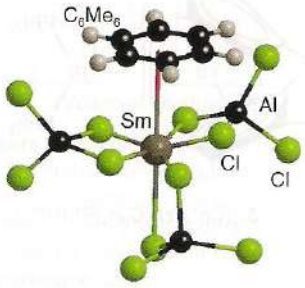
4



5



6 $Ce(C_8H_8)_2$



7 $[(C_6Me_6)Sm(AlCl_4)_3]$

consecuencia, no hay necesidad de que se cumpla la regla de los 18 electrones. Aunque existe una uniformidad química a lo largo del bloque *f*, hay un cambio gradual en el que los factores estéricos tienden a dominar: un pequeño cambio en el tamaño del ligante puede producir una diferencia significativa en la reactividad. Todos los complejos son ácidos de Lewis fuertes y muy sensibles al aire y a la humedad.

Los primeros compuestos organometálicos de los lantanoides fueron compuestos con ciclopentadienilo: en 1954, Geoffrey Wilkinson sintetizó un gran número de compuestos de fórmula $Ln(Cp)_3$. Los iones lantanoide son tan voluminosos que pueden coordinarse sin dificultad con tres ligantes ciclopentadienilo; incluso, tienden a oligomerizarse, lo cual indica que todavía hay más espacio para ligantes adicionales. Por ello, en años recientes se han podido sintetizar y desarrollar compuestos de lantanoides con ligantes ciclopentadienilo sustituidos. El límite parecía haberse alcanzado con el estéricamente demandante ligante pentametilciclopentadienilo (Cp^*); sin embargo, casi 40 años después de que se aislaron los compuestos originales $Ln(Cp)_3$ se pudieron obtener los compuestos $Ln(Cp^*)_3$, que existen en equilibrio:

$$Sm(\eta^5\text{-}Cp^*)_3(\mathbf{4}) \rightleftharpoons Sm(\eta^1\text{-}Cp^*)(\eta^5\text{-}Cp^*)_2(\mathbf{5})$$

La gran mayoría de los compuestos organometálicos de los lantanoides contienen formalmente un ion Ln^{3+}, aunque también se conocen algunos compuestos que contienen el ion Ln^{2+}. No se conocen otros estados de oxidación. Es común encontrar grupos alquilo con enlaces σ, *pero los compuestos que contienen ligantes ciclopenadienilo tienden a dominar. Es* más adecuado considerar que los compuestos con ciclopentadienilo poseen grupos Cp^- enlazados electrostáticamente al catión central. También se conocen compuestos que contienen ligantes η^8-ciclooctatetraeno, como el $Ce(C_8H_8)_2$ (**6**) y, como se señaló en la sección 21.12, es mejor concebir que tales compuestos son complejos con el ligante rico en electrones $C_8H_8^{2-}$.

Las investigaciones actuales acerca de los compuestos organometálicos con lantanoides involucran, típicamente, compuestos del tipo $[(Cp)_2LnR]_2$, $[(Cp)_2LnR(disol)]$, $[(Cp^*)LnRX(disol)]$ y $[(Cp^*)LnR_2(disol)]$. También se conocen numerosos arenocompuestos, como el $[(C_6Me_6)Sm(AlCl_4)_3]$ (**7**), donde se piensa que el enlace es el resultado de un dipolo inducido electrostáticamente entre el Sm^{3+} y el anillo rico en electrones.

Ningún lantanoide tiene dos estados estables que tengan números de oxidación que difieran en dos unidades, así que no hay posibilidad de que ocurran reacciones de adición oxidativa o de eliminación reductiva: predomina la reactividad tipo metátesis del enlace σ (sección 21.23).

Además de que su extrema sensibilidad al aire y a la humedad hace que sean difíciles de manipular, el estudio por RMN de los compuestos organometálicos de los lantanoides ha sido inhibido por el hecho de que todos son paramagnéticos. Se pueden hacer comparaciones útiles con los compuestos del elemento 4*d*, itrio, ya que el Y^{3+} tiene la misma carga y un tamaño similar al de los iones Ln^{3+}, con la diferencia de que es diamagnético. Además, el itrio es 100% ^{89}Y, con $I=\frac{1}{2}$, así que es posible determinar fácilmente las constantes de acoplamiento Y—C y Y—H y, por ende, obtener de esta manera información estructural adicional.

Hay similitudes muy grandes entre las propiedades químicas de los compuestos organometálicos de los elementos tempranos del bloque *d* (aquellos de los grupos 3 a 5) con los del bloque *f*. Estas similitudes son previsibles debido a que los metales tempranos *d* son muy electropositivos, tienen un número limitado de electrones *d* para formar enlaces por retrodonación con ligantes, y el número de estados de oxidación a los que tienen acceso es pequeño.

Aunque la química organometálica de los lantanoides es menos variada que la de los metales *d*, hay algunos ejemplos destacados de reacciones inusuales. Por ejemplo, puede utilizarse un compuesto organometálico con un lantanoide para la activación del enlace C—H del metano. Este descubrimiento se basó en la observación de que el $^{13}CH_4$ intercambia C^{13} con un grupo CH_3 unido al Lu:

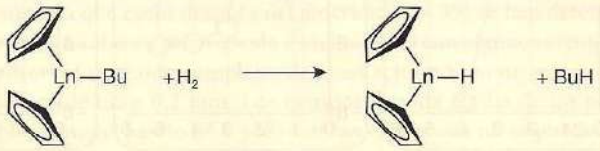
$$Lu(Cp^*)_2(CH_3) + {}^{13}CH_4 \rightarrow Lu(Cp^*)_2({}^{13}CH_3) + CH_4$$

Dicha reacción puede ser llevada a cabo en ciclohexano deuterado sin que exista evidencia de la activación del enlace C—D del ciclohexano, presumiblemente debido a que el ciclohexano es muy voluminoso como para tener acceso al centro metálico. También se ha observado la activación del metano en complejos organoactinoides electrofílicos. Se ha propuesto un intermediario tipo metátesis de cuatro centros con enlaces σ (sección 21.23):

Los complejos con lantanoides se utilizan en la polimerización Ziegler-Natta de alquenos (sección 25.17). Los primeros complejos de dinitrógeno con lantanoides fueron reportados en 1988.

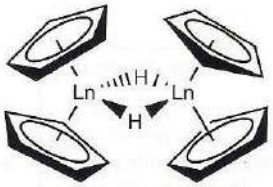
Ejemplo 22.1 Determinación de la reactividad organometálica de un lantanoide

Sugiera un mecanismo de reacción probable que explique la transformación siguiente:



Respuesta La reacción con dihidrógeno no puede proceder vía un complejo de dihidrógeno, esto es, adición oxidativa a un dihidruro y luego eliminación reductiva de butano, porque el lantanoide no puede participar en reacciones de adición oxidativa. El único escenario posible implica una metátesis de enlace σ, vía un intermediario como

Autoevaluación 22.1 El producto de la reacción de arriba es, de hecho, un dímero con puentes de hidruro (**8**). Sugiera una estrategia para asegurarse de que el hidruro es monomérico.



8 $[(Cp)_2Ln(\mu\text{–}H)_2Ln(Cp)_2]$

Química de los actinoides

Las propiedades químicas de los actinoides son menos uniformes a lo largo de la serie que las de los lantanoides; sin embargo, la radiactividad asociada de los actinoides ha entorpecido su estudio. Debido a que los actinoides más pesados sólo están disponibles en cantidades ínfimas, se conoce poco acerca de sus reacciones.

22.9 Tendencias generales

Punto clave: Los primeros actinoides de la serie no exhiben una uniformidad química como los lantanoides, así que existen en diversos estados de oxidación, con An(III) volviéndose progresivamente más estable para los últimos actinoides.

Los 15 elementos desde el actinio (Ac, $Z = 89$) hasta el laurencio (Lr, $Z = 103$) implican el llenado de la subcapa 5*f*, así que en este sentido los actinoides son análogos a los lantanoides; sin embargo, los actinoides no exhiben la uniformidad química que caracteriza a los lantanoides. Mientras que un número de oxidación común de los actinoides es An(III), a diferencia de los lantanoides, los primeros elementos de la serie de los actinoides pueden llegar a tener una rica variedad de estados de oxidación. Los diagramas de Frost que aparecen en la figura 22.7 indican que los primeros elementos del bloque (Th, Pa, U, Np) prefieren números de oxidación mayores a +3: los iones lineales o casi lineales, AnO^{2+} y AnO_2^{2+} son especies acuosas dominantes para los números de oxidación +5 y +6. A diferencia de los lantanoides, los orbitales *f* se extienden hasta la región de enlace de los primeros actinoides, así que los espectros de los complejos de los actinoides se ven afectados fuertemente por la naturaleza de los ligantes.

Como sucede con los lantanoides, los actinoides tienen radios atómicos e iónicos grandes (el radio de un ion An^{3+} es, por lo general, sólo 5 pm más grande que su congénere Ln^{3+}) y, como resultado, suelen tener números de coordinación altos. Por ejemplo, el uranio en el UCl_4 sólido presenta octacoordinación, mientras que en el UBr_4 sólido heptacoordinación en un arreglo de dipirámide pentagonal. Asimismo, se han observado en estado sólido estructuras con números de coordinación de hasta 12 (sección 8.3). La razón de este comportamiento tan contrastante entre los lantanoides y los primeros actinoides se atribuye normalmente a que en estos últimos la extensión de los electrones 5*f* va más allá del core del radón para los actinoides tempranos. A partir del americio (Am, $Z = 95$), las propiedades de los actinoides empiezan a confluir con las de los lantanoides. Conforme aumenta el número atómico, el An(III) se vuelve progresivamente más estable que otros estados de oxidación superiores y es el estado de oxidación más común

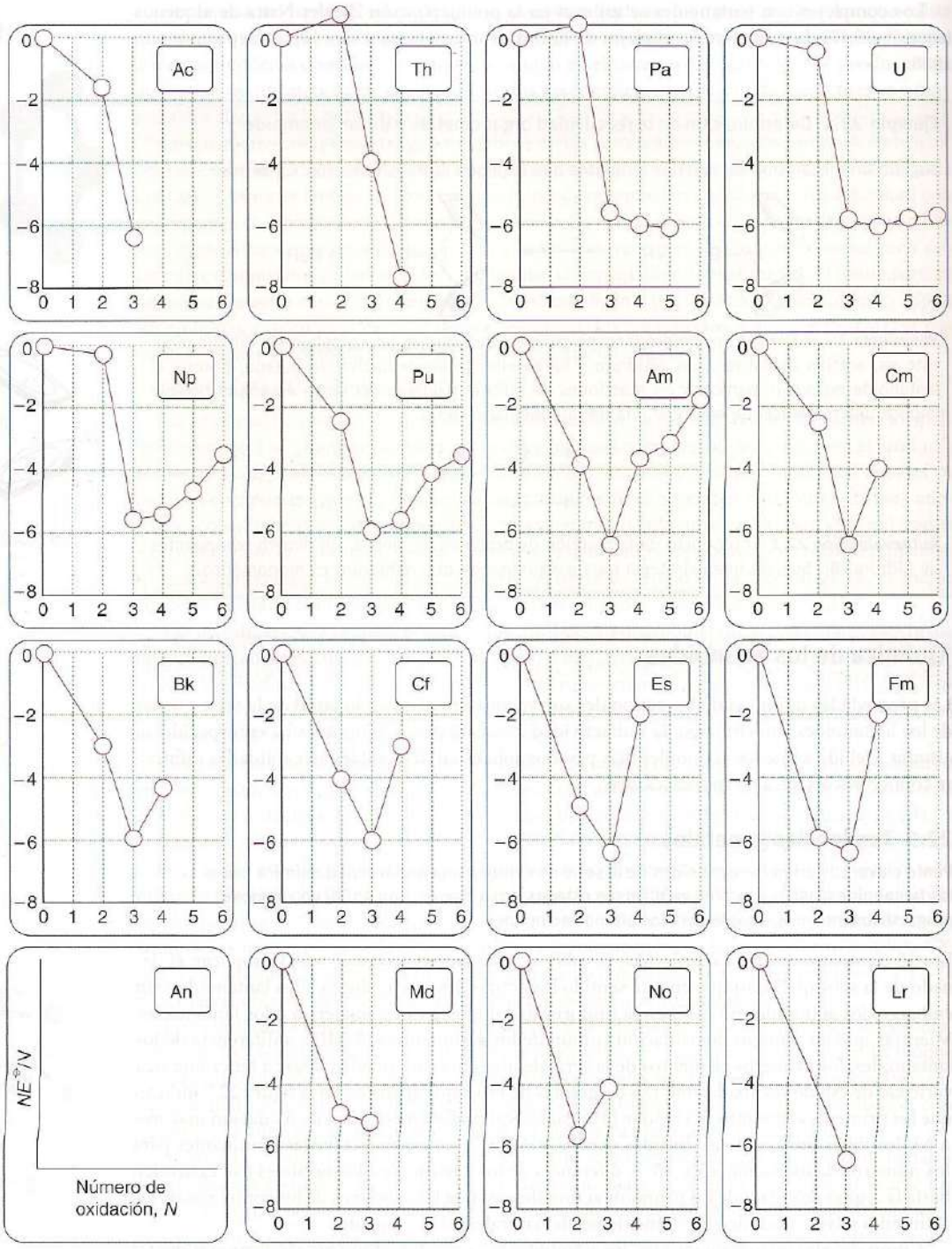


Figura 22.7 Diagramas de Frost para los actinoides en solución ácida (basados en J.J. Katz, G.T. Seaborg y L. Morss, *Chemistry of the actinide elements*, Chapman and Hall, Londres [1986]).

para el curio (Cm), el berquelio (Bk), el californio (Cf) y el einstenio (Es); estos elementos recuerdan, por lo tanto, a los lantanoides.

Las diferencias tan marcadas entre las propiedades químicas de los lantanoides y los actinoides tempranos dieron lugar a una controversia acerca de cuál era el mejor lugar de la tabla periódica para colocar a los actinoides. Por ejemplo, antes de 1945, en las tablas periódicas generalmente se colocaba al uranio debajo del tungsteno debido a que el número de oxidación

más alto de ambos elementos es +6. La aparición del estado de oxidación An(III) para los últimos actinoides de la serie fue un punto clave para que los químicos decidiesen cuál era la posición más adecuada en la tabla periódica para los actinoides. Las similitudes entre los actinoides tardíos y los lantanoides son ilustradas por su comportamiento de elución similar en una separación por intercambio iónico (compare la figura 22.5 con la 22.8).

Debido a que en la mayoría de los casos sólo hay pequeñas cantidades de material disponible y a su intensa radiactividad, la mayor parte de las propiedades químicas de los elementos transamericio (los elementos que están después del americio, $Z = 95$) se han determinado gracias a experimentos llevados a cabo en microescala e incluso sólo con algunos cientos de átomos. Por ejemplo, se han adsorbido y eluido complejos de iones actinoide en un solo gránulo de material de intercambio iónico de unos 0.2 mm. Los tiempos de vida media de los posactinoides más pesados e inestables como el hassio ($Z = 108$) son tan cortos que no se puede llevar a cabo una separación química y la identificación del elemento se basa exclusivamente en las propiedades de la radiación que emite.

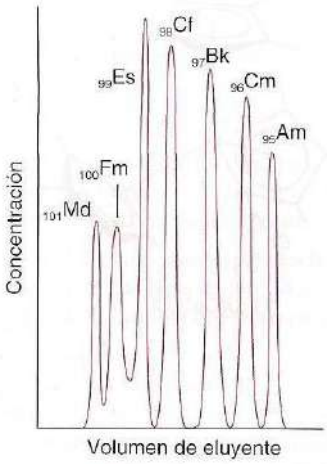


Figura 22.8 Elución de los iones actinoide pesados en una columna de intercambio catiónico utilizando 2-hidroxiisobutirato de amonio como eluyente. Note la similitud en la secuencia de elución con la figura 22.5: los iones An^{3+} más pesados (y más pequeños) eluyen primero.

22.10 Torio y uranio

Puntos clave: Debido a que los núclidos comunes del torio y del uranio tienen bajos niveles de radiactividad, sus propiedades químicas se han estudiado ampliamente; se ha hallado que el catión uranilo, el cual tiene un arreglo lineal OUO^{2+}, forma complejos con muchos átomos donadores diferentes; a su vez, la mayoría de los compuestos organometálicos de Th y U está dominada por los ligantes pentametilciclopentadienilo.

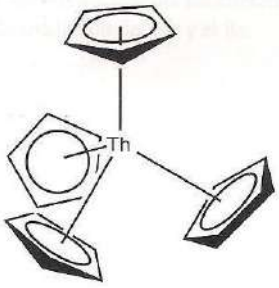
Debido a su fácil disponibilidad y a su bajo nivel de radiactividad, la manipulación química del torio y del uranio se puede llevar a cabo mediante las técnicas usuales del laboratorio. Como se indica en la figura 22.7, el estado de oxidación más estable del torio en solución acuosa es el Th(IV). Este estado de oxidación también es el más común en la química del estado sólido del elemento. En los compuestos simples de torio(IV) es común que su número de coordinación sea 8. Por ejemplo, el ThO_2 tiene la estructura de la fluorita (en la que el átomo de Th está rodeado por un arreglo cúbico de iones O^{2-}) y en el $ThCl_4$ el número de coordinación es también de 8, con una simetría dodecaédrica. A su vez, el número de coordinación del Th en el $[Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2]$ es 10, con los iones NO_3^- y los grupos óxido de trifenilfosfina dispuestos en un arreglo cúbico con ápices alrededor del átomo metálico.

Las propiedades químicas del uranio son más variadas que las del torio debido a que el elemento puede tener estados de oxidación desde U(III) hasta U(VI), siendo U(IV) y U(VI) los más comunes. Se conocen halogenuros de uranio para todos los estados de oxidación, desde U(III) hasta U(VI), y en todos ellos el número de coordinación disminuye al aumentar el número de oxidación. El átomo de uranio tiene una coordinación de nueve en el UCl_3 sólido, de ocho en el UCl_4 y de seis en los cloruros de U(V) y U(VI), U_2Cl_{10} y UCl_6, que son —ambos— moleculares. La alta volatilidad del UF_6 (sublima a 57° C), junto con el hecho de que el flúor presenta una sola forma isotópica, explican el uso de este compuesto en la separación de los isótopos del uranio por difusión gaseosa o por centrifugación.

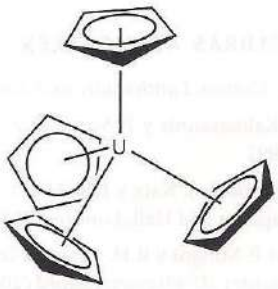
Como en el uranio metálico no forma un recubrimiento pasivo de óxido, se corroe al exponerse prolongadamente al aire, formándose una mezcla compleja de óxidos. El óxido más importante es el UO_3, que se disuelve en ácido para dar el ion uranilo, UO_2^{2+}. En agua, este ion amarillo fluorescente y brillante forma complejos con muchos aniones, como el NO_3^- y el SO_4^{2-}. En contraste con la forma angular del ion VO_2^+ y otros complejos similares d^0, el grupo AnO_2^{2+}, con An = U, Np, Pu y Am, mantienen su geometría lineal en todos los complejos que forman. Esta linealidad se ha tratado de explicar por medio de enlaces que involucran a los orbitales *f* y con efectos relativistas.

La separación del uranio de la mayoría de los otros metales con los que se encuentra en la naturaleza se realiza mediante la extracción del complejo neutro nitrato de uranilo, $[UO_2(NO_3)_2(OH_2)_4]$, de la fase acuosa a una fase orgánica polar, como una solución de tributilfosfato en un disolvente hidrocarbonado. Estos procesos de extracción con disolventes se utilizan para separar a los actinoides de otros productos de fisión de los residuos de los combustibles nucleares.

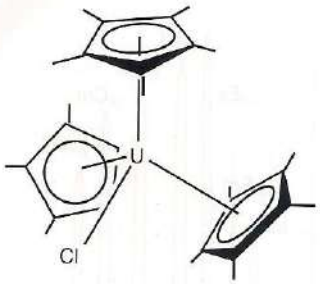
La química organometálica del torio y del uranio está apreciablemente bien desarrollada y muestra una gran cantidad de similitudes con la de los lantanoides, a excepción de que el Th y el U tienen estados de oxidación más altos que los del ion Ln típico. De esta manera, abundan los compuestos que contienen ligantes que son buenos donadores, como los alquilo que forman



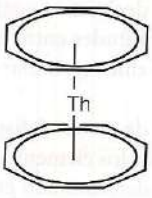
9 $Th(Cp)_4$



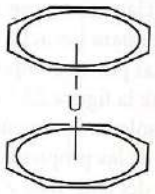
10 $U(Cp)_4$



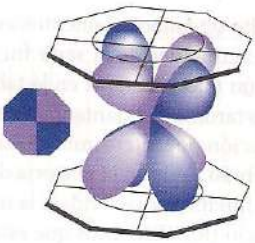
11 $U(Cp^*)_3Cl$



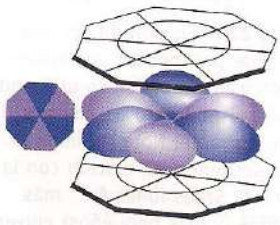
12 $Th(C_8H_8)_2$



13 $U(C_8H_8)_2$



14



15

enlaces σ, y los ciclopentadienilo. El gran tamaño del Th y el del U, comparados con los tamaños típicos de los lantanoides permite que los compuestos tetraédricos $Th(Cp)_4$ (**9**) y $U(Cp)_4$ (**10**) puedan ser aislados como monómeros y que se pueda aislar no sólo el $U(Cp^*)_3$, sino también el $U(Cp^*)_3Cl$ (**11**). Al igual que los compuestos organometálicos de los lantanoides, los compuestos organometálicos de los actinoides no obedecen la regla de los 18 electrones.

Se pueden formar compuestos tipo sándwich con el ligante η^8-ciclooctatetraeno: así, tanto el toroceno, $Th(C_8H_8)_2$ (**12**), como el uranoceno, $U(C_8H_8)_2$ (**13**) se conocen (de hecho, son estables en agua). En comparación con los complejos de los lantanoides con el ciclooctatetraeno, el enlace en el uranoceno y toroceno se complica debido a que los orbitales *f* se extienden más allá del core del átomo. En teoría, sería posible no sólo un enlace δ (**14**), sino también uno ϕ (**15**) de enlace. Aunque hay debates acerca del papel que desempeña el enlace ϕ en el enlace del uranoceno y del toroceno, es interesante hacer énfasis en que los compuestos de los actinoides con ciclooctatetraeno son los únicos compuestos "reales" (en contraste con los dímeros metálicos en fase gaseosa) que podrían presentar alguna contribución de parte del enlace ϕ.

Ejemplo 22.2 Evaluación de la estabilidad de los iones actinoide

Utilice el diagrama de Frost del torio (figura 22.7) para describir la estabilidad relativa del Th(II) y del Th(III).

Respuesta La pendiente inicial del diagrama de Frost indica que se podría obtener fácilmente al ion Th^{2+} con un oxidante moderado; sin embargo, el Th^{2+} se encuentra por arriba de las líneas que conectan al Th(o) con estados de oxidación superiores, por lo que es susceptible a desproporcionarse. El torio(III) se oxida rápidamente a Th(IV) y la pendiente negativa tan pronunciada indica que podría ser oxidado por el agua:

$$Th^{3+}(ac) + H^+(ac) \rightarrow Th^{4+}(ac) + \tfrac{1}{2}H^2(g)$$

Con los datos del *Apéndice* 2 se puede confirmar que, debido a que $E^\circ = +3.8$ V, esta reacción se encuentra altamente favorecida; por lo tanto, el ion Th(IV) dominará en solución acuosa.

Autoevaluación 22.2 Utilice los diagramas de Frost y los datos del *Apéndice* 2 para determinar cuál es el ion de uranio más estable en solución ácida acuosa en presencia de aire y proporcione su fórmula.

LECTURAS ADICIONALES

S.A. Cotton, *Lanthanides and actinides*, Macmillan, Londres (1991).

N. Kaltsoyannis y P. Scout, *The f elements*, Oxford University Press (1999).

G. Seaborg, J. Katz y L.R. Morss, *Chemistry of the actinide elements*, Chapman and Hall, Londres (1986).

D.M.P. Mingos y R.H. Crabtree (eds.), *Comprehensive organometallic chemistry III*, Elsevier, Oxford (2006). El volumen 4 (editor: M. Bochmann) trata acerca de los grupos 3 y 4, además de los lantanoides y actinoides.

W.J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, 1985, **24**, 131, C.J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.*, 1994, **36**, 283 y W.J. Evans y B.L. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2119. Revisión de la química organometálica de los lantanoides.

T.J. Marks y A. Streitwieser, pág. 1547 y T.J. Marks, pág. 1588, en G. Seaborg, J. Katz y L.R. Morss, *Chemistry of the actinide elements*, vol. 2, Chapman and Hall, Londres (1986). Para una investigación acerca de la química organometálica de los actinoides.

EJERCICIOS

22.1 (a) Proporcione una ecuación balanceada para la reacción de cualquiera de los lantanoides con ácido acuoso. (b) Justifique su respuesta con los potenciales redox y con una generalización en base a los estados de oxidación positivos más estables para los lantanoides. (c) Proporcione el nombre de los dos lantanoides que tienen la tendencia más pronunciada a desviarse de los estados de oxidación positivos usuales y correlacione esta desviación con la estructura electrónica.

22.2 A partir del reconocimiento de sus propiedades químicas, especule por qué el cerio y el europio fueron los lantanoides que más fácilmente se aislaron, incluso antes del desarrollo de la cromatografía de intercambio iónico.

22.3 ¿Cómo esperaría que variasen la primera y la segunda energías de ionización a lo largo de la serie de los lantanoides? Haga un esbozo del esquema que se obtendría al graficar la tercera energía de ionización de los lantanoides en función del número atómico e Identifique los máximos y los mínimos de la gráfica.

22.4 Explique por qué no se conocen complejos de los lantanoides con carbonilo que sean estables y fáciles de aislar.

22.5 Sugiera una síntesis para el uranoceno a partir del UCl_4.

22.6 Explique por qué los espectros electrónicos de los complejos de Eu^{3+} con diversos ligantes son similares, mientras que los espectros electrónicos de los complejos de Am^{3+} cuando se varía el ligante.

22.7 Aunque el estado de oxidación M(II) no es común para los lantanoides, existe una química 'normal' para las especies Sm^{2+}, Eu^{2+} y Yb^{2+}. Escriba las configuraciones de los electrones *f* de estas especies e identifique los términos basales.

22.8 Describa la naturaleza general de la distribución de los elementos que se forman en la fisión del ^{235}U por neutrones térmicos y decida cuál de los siguientes núclidos, todos ellos altamente radiactivos, se debe considerar como el de mayor riesgo por radiación en los desechos de los reactores de las plantas nucleares: (a) ^{39}Ar, (b) ^{228}Th, (c) ^{90}Sr y (d) ^{144}Ce.

PROBLEMAS

22.1 Muy rara vez, los compuestos de coordinación con lantanoides exhiben isomerismo en solución. Sugiera dos factores a los que se les pueda atribuir este fenómeno y explique su razonamiento (véase D. Parker, R.S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland y J.A.K. Howard, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1977).

22.2 Ni los compuestos organometálicos de los lantanoides o de los actinoides obedecen la regla de los 18 electrones. Discuta las razones y use las estructuras de los complejos de tris(Cp) y de tris(Cp^*) de Ln y An (véase W.J. Evans y B.L. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2119).

22.3 El enlace en el ion lineal uranilo, OUO^{2+}, se suele explicar en función de un enlace π significativo que utiliza los orbitales 5*f* del metal. Con los orbitales *f* ilustrados en la figura 1.10, construya un diagrama de orbitales moleculares razonable para el enlace π con los orbitales *p* del oxígeno apropiados.

22.4 La existencia de un número de oxidación máximo de +6 para el uranio ($Z = 92$) y el tungsteno ($Z = 74$) causó que en las primeras tablas periódicas se situara al U debajo del W. Cuando en 1940 se descubrió el neptunio ($Z = 93$), el cual es el elemento que le sigue al uranio, sus propiedades no correspondían con las del renio ($Z = 75$), lo que puso en duda la posición del uranio (véase G.T. Seaborg y W.D. Loveland, *The Elements Beyond Uranium*. Wiley-Interscience, Nueva York (1990), págs. 9 *et seq.*). Utilizando los datos de los potenciales estándar que se proporcionan en el *Apéndice* 2, discuta las diferencias entre la estabilidad de los estados de oxidación del Np y el Re.

PARTE 3
Fronteras

La química inorgánica está avanzando rápidamente en sus fronteras, especialmente donde la investigación se enlaza a otras disciplinas, como las ciencias de la vida, la física de la materia condensada, las ciencias de los materiales y la química ambiental. Estos rápidos desarrollos también representan muchas áreas de la química inorgánica, donde novedosos tipos de compuestos se utilizan en catálisis, electrónica y farmacia. El objetivo de esta sección del libro es demostrar la vigorosa naturaleza de la química inorgánica contemporánea, la cual se basa en el material introductorio y descriptivo de las partes 1 y 2.

Estos capítulos sobre las *Fronteras* abre con una discusión en el capítulo 23 de la química de materiales, centrándose en los compuestos en estado sólido, su síntesis, su estructura y sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas. Un área que se ha desarrollado enormemente en el decenio anterior fue la de los nanomateriales, y en el capítulo 24 se ofrece una amplia introducción a la nanoquímica inorgánica. El capítulo 25 cubre los procesos catalíticos que involucran a los compuestos inorgánicos y discute los conceptos básicos detrás de las reacciones catalíticas en los centros metálicos.

Finalmente, damos un giro hacia la química inorgánica de frontera que tiene que ver con la vida. En el capítulo 26 se discute la función de diferentes elementos en las celdas y compartimentos intracelulares y las diversas y extraordinariamente sutiles rutas por medio de las cuales son explotados. También se describen las estructuras y funciones de los complejos y materiales que se forman en el ambiente biológico y cómo los elementos inorgánicos se utilizan en los tratamientos médicos.

23 Química de los materiales y del estado sólido

Principios generales

23.1 Defectos

23.2 Compuestos no estequiométricos y soluciones sólidas

23.3 Difusión de iones y átomos

23.4 Electrólitos sólidos

Síntesis de los materiales

23.5 Formación de estructuras extendidas

23.6 Deposición química

Nitruros, fluoruros y óxidos metálicos

23.7 Monóxidos de los metales 3*d*

23.8 Óxidos superiores y óxidos complejos

23.9 Vidrios de óxido

23.10 Nitruros y fluoruros

Calcogenuros, química de intercalación y fases ricas en el metal

23.11 Compuestos laminares MS_2 e intercalación

23.12 Fases de Chevrel

Estructuras de esqueleto

23.13 Estructuras basadas en oxoaniones tetraédricos

23.14 Estructuras basadas en octaedros y tetraedros

Pigmentos inorgánicos

23.15 Pigmentos de color

23.16 Materiales inorgánicos en blanco y negro

Química de los semiconductores

23.17 Semiconductores del grupo 14

23.18 Sistemas semiconductores isoelectrónicos con silicio

Materiales moleculares y fulleruros

23.19 Fulleruros

23.20 Química de los materiales moleculares

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

El campo de la *química de los materiales* se desarrolla rápidamente y se ha incrementado el interés en la síntesis y propiedades de sólidos inorgánicos novedosos. En este capítulo se explica una serie de áreas importantes de investigación que se estudian en la actualidad. En primer lugar, se describe el papel que desempeñan los defectos, la no estequiometría y la migración iónica en los sólidos, todos ellos conceptos necesarios para entender las estructuras compuestas de arreglos infinitos de átomos que interactúan entre sí. Posteriormente se amplían tales ideas a los tipos clave de los materiales inorgánicos en secciones que tratan acerca de los compuestos de intercalación, los óxidos electrónicos complejos (como los superconductores de alta temperatura), los compuestos magnéticos (incluidos materiales que exhiben magnetorresistencia gigante), los esqueletos estructurales (como las zeolitas y sus análogos) y los materiales moleculares. A lo largo del capítulo se estudia cómo se correlacionan la síntesis y las propiedades de estos sólidos con sus estructuras cristalinas y electrónicas. El capítulo se centra en la química inorgánica de varios compuestos de estado sólido en bloque que tienen arreglos infinitos de átomos e iones; la nanoquímica se analiza en el siguiente capítulo y la catálisis heterogénea en el capítulo 25.

La química inorgánica del estado sólido se ocupa de la síntesis, estructura y propiedades de los sólidos. Muchos sólidos exhiben nuevos fenómenos o poseen propiedades deseables, como la superconductividad a altas temperaturas, el ferromagnetismo, la porosidad molecular o el color intenso. La química del estado sólido es un área vigorosa y excitante en investigación inorgánica, debido en parte a las aplicaciones tecnológicas de los materiales nuevos, pero también a que su entendimiento representa un reto. Se requieren algunos de los conceptos desarrollados en capítulos anteriores para explicar los sólidos, como la energía reticular y la estructura de bandas, y se incluyen algunos conceptos adicionales que se necesitan para explicar la dinámica de los eventos que ocurren en el interior de los materiales. También se debe superar la visión de que los sólidos tienen una estequiometría bien definida, dado que surgen fenómenos interesantes como la no estequiometría y la movilidad iónica. El hecho de que los materiales sólidos tengan estructuras continuas, en las que los átomos y los iones pueden interactuar en forma cooperativa, da lugar a muchos de los aspectos fascinantes y útiles de sus propiedades químicas.

Principios generales

En el capítulo 3 se resumen las estructuras prototípicas adoptadas por muchos metales y sólidos iónicos, y se exploran también algunas reglas generales para la estabilidad de sólidos iónicos. La mayor parte de dicha explicación se centró en las estructuras de compuestos estequiométricos, de composición bien definida. En este capítulo se describe un espectro más amplio de sólidos, incluidos los *compuestos no estequiométricos*, en los que los defectos a escala atómica y las desviaciones de las relaciones simples de números enteros de los elementos constituyentes influyen en sus propiedades físicas y químicas.

La mayor parte de la investigación que se desarrolla actualmente en la química de estado sólido está motivada por la búsqueda de materiales comercialmente útiles, como los componentes de baterías y celdas de combustible, los catalizadores para interconversión de hidrocarburos y los dispositivos electrónicos y fotónicos mejorados para el procesamiento y almacenaje de información. Los alcances de la síntesis de nuevos sólidos inorgánicos es enorme; por ejemplo, aunque se sabe que 100 tipos estructurales generan el 95% de los compuestos binarios o

ternarios intermetálicos conocidos, existen muchas oportunidades para extender estos estudios a la síntesis y caracterización de sistemas de cuatro, cinco y seis componentes.

Entre las muchas otras áreas de la química de materiales que se exploran actualmente se encuentra la de los nuevos sólidos microporosos para su uso en separaciones moleculares y catálisis heterogénea; dichos materiales se abordan en la sección 13.13, pero en este capítulo y en el 25 se comentan algunos avances recientes. Asimismo, dado que las propiedades y los usos de un material dependen mucho de su tamaño y forma físicos, ha habido una explosión en el trabajo sobre nanomateriales, para los que el trabajo se concentra en sólidos inorgánicos con dimensiones submicrométricas controladas; este tema se trata en el capítulo 24.

El modelado por computadora se utiliza para desarrollar modelos numéricos de las estructuras y propiedades de los materiales (capítulo 6) y se ha aplicado a un amplio espectro de materiales inorgánicos para entender y predecir cómo la estructura electrónica y atómica controla sus propiedades físicas. Algunas de las aplicaciones más exitosas radican en áreas relacionadas con estructuras defectuosas, movilidad iónica y catálisis superficial. Este capítulo y la sección 25.10 describen algunas aplicaciones recientes de estos métodos.

23.1 Defectos

Todos los sólidos contienen **defectos** o imperfecciones en su estructura o composición. Los defectos son importantes pues influyen en propiedades como la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica y la reactividad química. Se deben considerar tanto los **defectos intrínsecos**, defectos que ocurren en la sustancia pura, como los **defectos extrínsecos**, que surgen de la presencia de impurezas. También es común distinguir entre **defectos puntuales**, que suceden en ubicaciones únicas, y **defectos extendidos**, que se ordenan en una, dos y tres dimensiones. Los defectos puntuales son errores aleatorios en una retícula periódica, como la ausencia de un átomo en su localización usual o la presencia de un átomo en un lugar que no está normalmente ocupado. Los defectos extendidos incluyen varias irregularidades en el arreglo de los planos de los átomos.

(a) Origen de los defectos

Punto clave: Todos los sólidos tienen una tendencia termodinámica a adquirir defectos.

Los sólidos contienen defectos debido a que éstos introducen desorden en una estructura que de otra forma sería perfecta, incrementando con ello su entropía. La energía de Gibbs, $G = H - TS$, de un sólido con defectos tiene contribuciones de la entalpía y de la entropía de la muestra. La formación de defectos es normalmente endotérmica dado que, al estar modificada la retícula, la entalpía del sólido aumenta; sin embargo, el término $-TS$ se vuelve más negativo al formarse los defectos, pues éstos inducen desorden en la retícula y la entropía se incrementa. Por tanto, siempre y cuando $T > 0$, la energía de Gibbs tendrá un mínimo en una concentración no nula de defectos y la formación de éstos será espontánea (figura 23.1a). Adicionalmente, al aumentar la temperatura, el mínimo en G se recorre a concentraciones de defectos más altas (figura 23.1b), de modo que los sólidos tienen mayor número de defectos al acercarse a sus puntos de fusión. Un factor adicional que puede ayudar a estabilizar la incorporación de defectos es la **aglomeración**, que es la segregación de defectos a ciertas partes de la estructura, con lo cual se reduce el compromiso desfavorable de la entalpía global asociada con la modificación del arreglo.

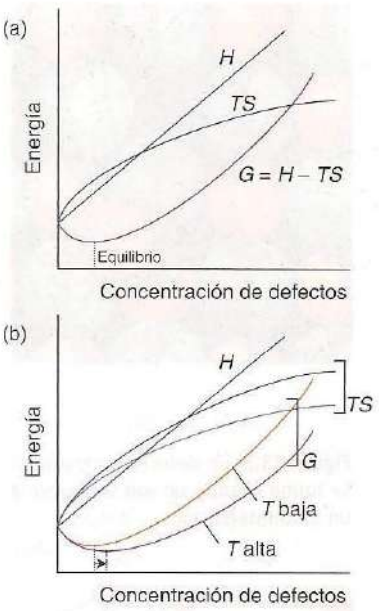


Figura 23.1 (a) Variación de la entalpía y la entropía de un cristal al incrementarse el número de defectos. La energía resultante de Gibbs $G = H - TS$ tiene un mínimo en una concentración no nula y, por tanto, la aparición de defectos es espontánea. (b) Al incrementarse la temperatura, el mínimo de la energía de Gibbs se mueve a concentraciones más altas de defectos, por lo que en el equilibrio se tienen más defectos a mayores temperaturas que a bajas temperaturas.

(b) Defectos puntuales intrínsecos

Puntos clave: Los defectos de Schottky son vacíos puntuales, formados en pares catión/anión, y los defectos Frenkel son átomos intersticiales desplazados; la estructura de un sólido influye en el tipo de defecto que aparece, de modo que se generan defectos de Frenkel en sólidos con números de coordinación bajos y mayor covalencia y los defectos de Schottky en materiales más iónicos.

Los físicos W. Schottky y J. Frenkel, estudiosos del estado sólido, identificaron dos tipos específicos de defectos puntuales. Un **defecto de Schottky** (figura 23.2) es una vacancia en un arreglo, que de otra forma sería perfecto, de átomos en una retícula; esto es, se trata de un defecto puntual en el que un átomo o ion se encuentra ausente de su posición normal en la estructura. La estequiometría global de un sólido no se ve afectada por la presencia de defectos de Schottky, dado que, para asegurar el balance de carga, los defectos aparecen por pares en un compuesto de estequiometría MX y existe igual número de vacancias en sitios catiónicos y aniónicos. En

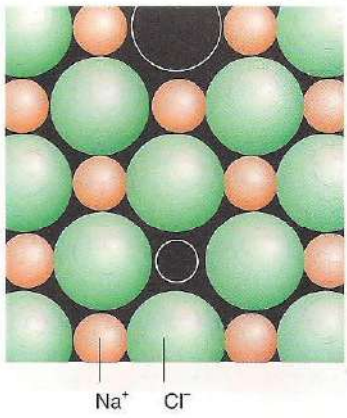


Figura 23.2 Un defecto de Schottky es la ausencia de iones en lugares normalmente ocupados; para que exista neutralidad en la carga debe existir el mismo número de vacancias de cationes y aniones en un compuesto 1:1.

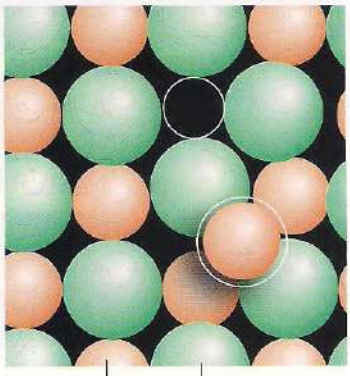
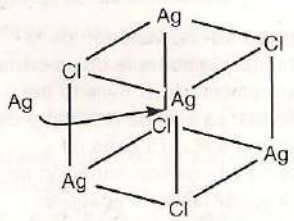


Figura 23.3 Un defecto de Frenkel se forma cuando un ion se mueve a un sitio intersticial.



1 Ag^+ intersticial

sólidos de composición diferente, por ejemplo MX_2, los defectos deben aparecer con cargas balanceadas, de modo que dos vacancias aniónicas deben crearse por cada catión perdido. Los defectos de Schottky se encuentran en bajas concentraciones en sólidos puramente iónicos, como el NaCl; ocurren más comúnmente en estructuras de alto número de coordinación, como los metales con empacados compactos, en los que el compromiso desfavorable resultante sobre la entalpía de reducir el número de coordinación promedio de los átomos remanentes (por ejemplo, de 12 a 11) es relativamente bajo.

Un **defecto de Frenkel** (figura 23.3) es un defecto puntual en el que un átomo o ion ha sido desplazado hacia una posición intersticial. Por ejemplo, en el cloruro de plata, que tiene estructura de sal gema, un pequeño número de iones Ag^+ reside en posiciones tetraédricas (**1**). La estequiometría del compuesto no varía cuando se forma un defecto de Frenkel y es posible tener defectos de este tipo que involucren uno (M o X desplazados) o ambos (algunos M y algunos X intersticiales) de los tipos de ion en un compuesto binario, MX. Así, los defectos de Frenkel que aparecen en, por ejemplo, el PbF_2 incluyen el desplazamiento de un pequeño número de iones F^- de sus lugares normales en la estructura tipo fluorita en los huecos tetraédricos del arreglo iónico compacto de Pb^{2+}, a lugares correspondientes a huecos octaédricos. Una generalización útil es que los defectos de Frenkel se encuentran más usualmente en estructuras como la wurzita y la esfalerita, en las que los números de coordinación son bajos (seis o menos) y la estructura más abierta proporciona lugares que pueden acomodar a los átomos intersticiales. Esto no significa que los defectos de Frenkel sean exclusivos de tales estructuras; como se ha visto, la estructura tipo fluorita de coordinación 8:4 puede acomodar dichos átomos intersticiales, aunque se requieren algunos reposicionamientos locales de aniones adyacentes para permitir la presencia del anión desplazado.

La concentración de los defectos de Schottky varía considerablemente de un tipo de compuesto a otro. La concentración de vacancias es muy baja en los halogenuros de los metales alcalinos, del orden de 10^6 cm^{-3} a 130° C. Dicha concentración corresponde a alrededor de un defecto por cada 10^{14} unidades formulares. Por otro lado, algunos hidruros, sulfuros y óxidos metálicos *d* tienen concentraciones muy altas de vacancias. Un ejemplo extremo es el TiO a altas temperaturas, que tiene vacancias tanto en los lugares catiónicos como aniónicos a una concentración correspondiente alrededor de un defecto por cada 10 unidades de fórmula.

Ejemplo 23.1 Inferencia del tipo de defecto a partir de mediciones de densidad

El monóxido de titanio tiene una estructura de sal gema. Datos de difracción en rayos X muestran que la arista de la celda unitaria cúbica para el TiO con una relación 1:1 de Ti a O es de 418 pm, y que la densidad es de 4.92 g cm^{-3}. ¿Indican estos datos que existen defectos? Si es así, ¿son defectos intersticiales o de vacancias?

Respuesta La presencia de vacancias (defectos de Schottky) en las posiciones del Ti y O deberían reflejarse en una medición menor de la densidad que la calculada a partir del tamaño de la celda unitaria y la consideración de que cada posición del Ti y el O está ocupada. Los defectos intersticiales (Frenkel) resultarían en poca —si es que hay alguna— diferencia entre las densidades medidas y las teóricas. Existen cuatro unidades de fórmula de TiO por cada celda unitaria (figura 3.28). La masa molar del TiO es de 63.88 g mol^{-1}, por lo que la masa teórica correspondiente a una celda unitaria es de $(4 \times 63.88 \text{ g mol}^{-1})/N_A = 4.24 \times 10^{-22}$ g. La densidad teórica correspondiente es de

$$\rho = \frac{4.24 \times 10^{-22} \text{g}}{(4.18 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 5.81 \text{g cm}^{-3}$$

que es significativamente más grande que la densidad medida. Por tanto, el cristal debe contener muchas vacancias. Dado que la composición global del sólido es TiO, debe existir el mismo número de vacancias en los lugares catiónicos y aniónicos, pues el estado de oxidación metálico no ha cambiado.

Autoevaluación 23.1 ¿La densidad medida del VO (estequiometría 1:1) es de 5.92 g cm^{-3} y la densidad teórica es de 6.49 g cm^{-3}. ¿Indican estos datos la presencia de vacancias o de defectos intersticiales?

Los defectos de Schottky y Frenkel son sólo dos de los muchos posibles tipos de defectos. Otro tipo es un defecto por **intercambio de átomos** o de **antisitio**, que consiste en un par de átomos intercambiados. Este tipo de defecto es común en aleaciones metálicas con intercambio

de átomos neutros. Se espera que sea poco favorable para compuestos iónicos binarios, debido a la introducción de interacciones repulsivas fuertes entre iones de carga similar. Por ejemplo, una aleación de cobre-oro con composición global exacta CuAu tiene extensos desórdenes a altas temperaturas, con una fracción significativa de átomos de Cu y Au intercambiados (figura 23.4). Es común el intercambio de especies que tienen cargas similares en diferentes lugares de los compuestos binarios y de los compuestos posicionalmente más complejos; así, en las espinelas se observa comúnmente el intercambio parcial de los iones metálicos entre los sitios tetraédricos y octaédricos (sección 23.8).

Tanto los defectos de Schottky como los de Frenkel son defectos estequiométricos en los que no se cambia la composición global del material, dado que las vacancias se presentan por pares con balance de carga (Schottky) o cada intersticio se deriva de un átomo o ion desplazado (Frenkel, un par intersticio-vacancia). Tipos similares de estos defectos, vacancias e intersticios, aparecen en muchos materiales inorgánicos y pueden balancearse por cambios en el número de oxidación de un componente del sistema más que por su creación como pares con carga balanceada. Este comportamiento, que se observa por ejemplo en el $La_2CuO_{4.1}$ con iones O^{2-} intersticiales adicionales, se explica con más detalle en la sección 23.2.

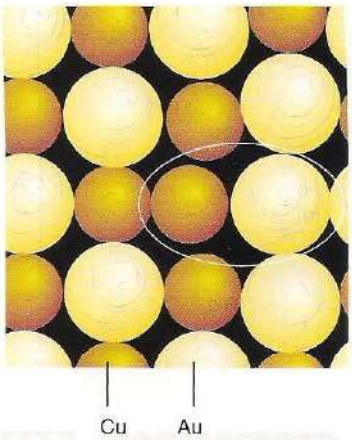


Figura 23.4 El intercambio de átomos también puede dar lugar a un defecto puntual como en el CuAu.

(c) Defectos puntuales extrínsecos

Punto clave: Los defectos extrínsecos son defectos introducidos en un sólido como resultado de su dopado con una impureza atómica.

Los defectos extrínsecos (aquellos que son resultado de la presencia de impurezas) son inevitables debido a que, en la práctica, la pureza perfecta no se puede alcanzar en cristales con un tamaño significativo. En la sección 3.18 se explican las impurezas que han sido introducidas intencionalmente al dopar un material con otro. Un ejemplo es la introducción de átomos As en el silicio para modificar sus propiedades semiconductoras. Podemos comenzar observando cómo la estructura electrónica del sólido influye en el tipo de defecto que es más posible que se forme. Así, cuando un átomo de As reemplaza a uno de Si, el electrón adicional de cada átomo de As entra a la banda de conducción. En la sustancia más iónica ZrO_2, la introducción de impurezas de Ca^{2+} en lugar de iones Zr^{4+} se acompaña de la formación de una vacancia del ion O^{2-} para mantener el balance de cargas (figura 23.5). En muchos casos, puede inducirse un cambio en el estado de oxidación (si es posible) por medio de una impureza. Por ejemplo, la introducción de Li_2O en NiO, para dar $Li_x(Ni^{2+})_{1-x}(Ni^{3+})_xO$, coloca Li^+ en sitios del Ni^{2+}, y se consigue el balance de carga mediante la oxidación de un ion Ni^{2+} a Ni^{3+} por cada ion Li^+ presente. Este proceso introduce huecos en la banda de valencia del NiO, con lo cual se incrementa enormemente la conductividad.

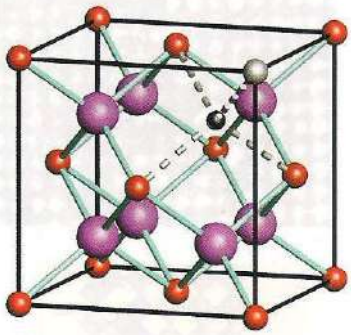


Figura 23.5 La introducción de un ion calcio (esfera gris) en la red del ZrO_2 genera una vacancia (esfera negra) en la subretícula del óxido. Esta sustitución ayuda a estabilizar la estructura cúbica tipo fluorita del ZrO_2.

Otro ejemplo de un defecto puntual extrínseco es un **centro de color**, término genérico para referirse a los defectos responsables de modificaciones a las características de absorción en el IR, visible, y UV de los sólidos que han sido irradiados o expuestos a tratamiento químico. Un tipo de centro de color se produce al calentar un cristal de un halogenuro de un metal alcalino en el vapor del metal alcalino, lo que produce un material con un color característico del sistema: el NaCl se vuelve naranja, el KCl violeta y el KBr azul verdoso. El proceso lleva a la introducción de un catión metálico alcalino en un sitio catiónico normal, y el electrón asociado al átomo metálico ocupa una vacancia de un ion halogenuro. Un centro de color consistente en un electrón en una vacancia de un ion halogenuro (figura 23.6) se denomina **centro F.**[1] El color proviene de la excitación del electrón en el ambiente localizado de los iones que lo rodean. Un método alternativo para producir centros F consiste en exponer un material a un rayo X que ionice electrones dentro de vacancias aniónicas.

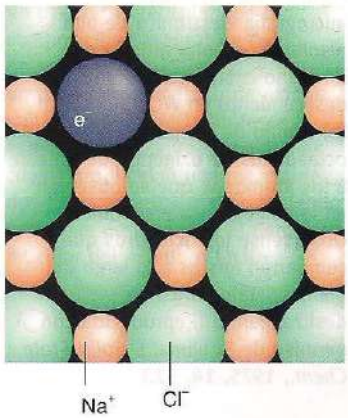


Figura 23.6 Un centro F es un electrón que ocupa una vacancia aniónica. Los niveles de energía del electrón se asemejan a los de la partícula en una caja tridimensional.

(d) Defectos extendidos

Punto clave: Los defectos de Wadsley son planos de deslizamiento que recogen defectos a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas.

Todos los defectos puntuales explicados hasta aquí conllevan una distorsión local significativa de la estructura y, en algunas ocasiones, también desbalances de carga localizados. Por tanto, no debería sorprender que los defectos se aglutinen y en algunas ocasiones formen líneas y planos.

La formación de planos de defectos se ilustra mediante los óxidos de tugsteno. En la figura 23.7, la estructura idealizada del WO_3 (referida usualmente como *estructura de* ReO_3; véase más adelante) consiste en octaedros de WO_6 que comparten todos los vértices. Para visualizar la

[1] El nombre proviene de la palabra alemana para designar el centro de color, *Farbenzentrum*.

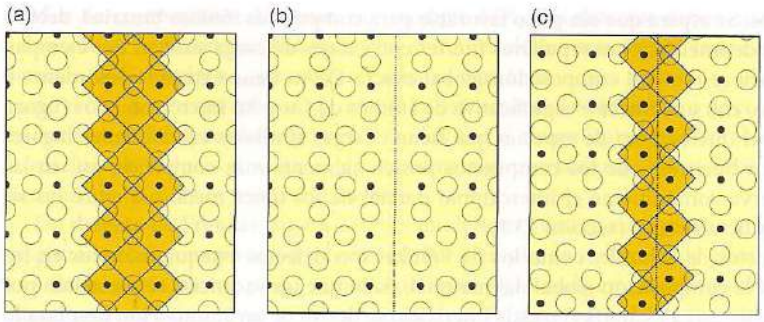


Figura 23.7 Concepto de plano cristalográfico de deslizamiento ilustrado por el plano (100) de la estructura tipo ReO_3. (a) Plano de átomos metálicos, •, y de oxígeno, ○. El octaedro que rodea a cada átomo metálico se completa mediante un plano de átomos de oxígeno por encima y por debajo del plano ilustrado. Algunos de los octaedros se sombrean para clarificar los procesos que siguen. (b) Los átomos de oxígeno en el plano perpendicular a la página se suprimen, dejando dos planos de átomos metálicos que carecen de su sexto ligante de oxígeno. (c) La coordinación octaédrica de los dos planos de átomos metálicos se restablece trasladando la placa derecha, como se muestra. Esto genera un plano (plano de deslizamiento) vertical al papel en el que los octaedros MO_6 comparten aristas.

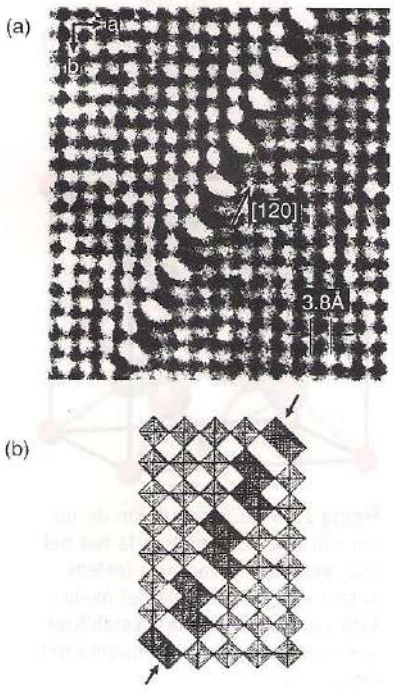


Figura 23.8 (a) Imagen de una micrografía electrónica de alta resolución de una retícula de un plano cristalográfico de deslizamiento en WO_{3-x}. (b) Dibujo de los poliedros octaédricos de oxígeno que rodean a los átomos W que se observan en la micrográfica electrónica. Obsérvense los octaedros que comparten aristas a lo largo del plano cristalográfico de deslizamiento. (Reproducida con permiso de S. Iijima, *J. Solid State Chem.*, 1975, **14**, 52.)

formación del plano de defectos, se puede imaginar la eliminación de los átomos de O compartidos a lo largo de una diagonal. Entonces, las placas adyacentes se deslizan unas respecto a otras en un movimiento que lleva al relleno de los lugares de coordinación vacantes alrededor de cada átomo de W. Este movimiento de deslizamiento crea octaedros de aristas compartidas a lo largo de una dirección diagonal. La estructura resultante fue llamada **plano de deslizamiento cristalográfico** por A.D. Wadsley, quien fue el primero en idear esta forma de describir los defectos planares extendidos.

Los planos cristalográficos de deslizamiento distribuidos aleatoriamente en el sólido se denominan **defectos de Wadsley**, los cuales inducen un intervalo continuo de posibles composiciones, como en el óxido de tungsteno, que va desde WO_3 hasta $WO_{2.93}$ (obtenido mediante el calentamiento y reducción del WO_3 con tungsteno metálico). Sin embargo, si los planos cristalográficos de deslizamiento se distribuyen de manera periódica no aleatoria y dan lugar de esta forma a una nueva celda unitaria, se deberá considerar al material como una nueva fase estequiométrica. Así, cuando se remueven más iones O^{2-} del óxido de tungsteno, se observa la aparición de una serie de fases discretas con planos cristalográficos de deslizamiento ordenados y composiciones de W_nO_{3n-2} ($n = 20$, 24, 25 y 40). Se conocen composiciones cercanas entre sí que contienen planos de deslizamiento para óxidos de tungsteno, molibdeno, titanio y vanadio. La microscopia electrónica proporciona un método excelente para observar experimentalmente tales defectos, dado que revela arreglos tanto aleatorios como ordenados de planos de deslizamiento (figura 23.8).

23.2 Compuestos no estequiométricos y soluciones sólidas

La afirmación de que la estequiometría de un compuesto molecular está determinada por la fórmula molecular y que un agregado cristalino de dichas moléculas debe tener la misma estequiometría global no siempre es cierta para sólidos con estructuras extendidas. En estos casos, la fórmula global del compuesto denota la relación de átomos presentes en una celda unitaria. Por ejemplo, la composición de la celda unitaria de la perovsquita de óxido de lantanio-hierro(III) es $LaFeO_3$ y la del cloruro de sodio es NaCl (con exactamente 4 iones Na^+ y Cl^- en la celda unitaria). Así, la fórmula química de un sólido iónico se basa en la presunción de que cada celda unitaria tiene contenidos idénticos; sin embargo, en la práctica pueden aparecer diferencias en la composición de las celdas unitarias de un sólido, debido tal vez a que existen defectos en uno o más lugares atómicos, a que están presentes átomos intersticiales o a la aparición de sustituciones en un lugar. Esta variabilidad lleva a compuestos no estequiométricos y a la formación de soluciones sólidas.

(a) No estequiometría

Punto clave: Las desviaciones de la estequiometría ideal son comunes en los compuestos de estado sólido de los elementos de los bloques *d*, *f* y de los elementos pesados del *p*.

Un **compuesto no estequiométrico** es una sustancia que exhibe composición variable, pero mantiene el mismo tipo de estructura. Por ejemplo, la composición del *monóxido de hierro* a 1 000° C, referido en ocasiones como wustita, $Fe_{1-x}O$, varía de $Fe_{0.89}O$ a $Fe_{0.96}O$. Al variar la composición, aparecen cambios graduales en el tamaño de la celda unitaria, pero todas las características de la estructura tipo de sal gema se mantienen en este intervalo de composición. El hecho de que el parámetro reticular del compuesto varíe ligeramente con la composición es un criterio definitorio de compuesto no estequiométrico, dado que una discontinuidad en el valor del parámetro reticular indica la formación de una nueva fase cristalina. Adicionalmente, las propiedades termodinámicas de los compuestos no estequiométricos también varían de manera continua al cambiar la composición. Por ejemplo, al variar la presión parcial de oxígeno sobre un óxido metálico, tanto el parámetro reticular como la composición al equilibrio del óxido cambian continuamente (figuras 23.9 y 23.10). El cambio gradual en el parámetro reticular de un sólido en función de su composición se conoce como **regla de Vegard.**

La tabla 23.1 lista algunos hidruros, óxidos y sulfuros no estequiométricos representativos. Obsérvese que, como la formación de un compuesto no estequiométrico requiere cambios globales en la composición, también se necesita que exista al menos un elemento en más de un estado de oxidación. Así, en la wustita, $Fe_{1-x}O$, algunos cationes hierro(II) deben oxidarse a hierro(III) en la estructura al incrementarse x. Por tanto, las variaciones en la estequiometría son comunes sólo para los elementos de los bloques *d* y *f*, los cuales comúnmente adoptan dos o más estados de oxidación, y para algunos metales pesados del bloque *p* que tengan dos estados de oxidación accesibles.

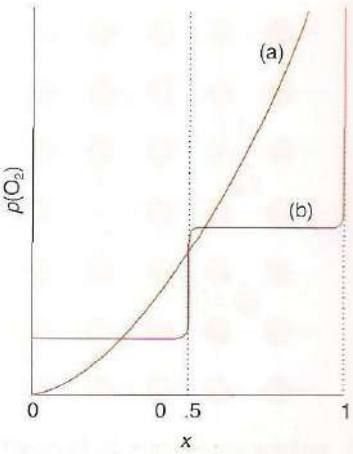


Figura 23.9 Representación esquemática de la variación de la presión parcial del oxígeno con la composición a presión constante para: (a) un óxido no estequiométrico MO_{1+x} y (b) un par estequiométrico de óxidos metálicos MO y MO_2. El eje x es la relación atómica en MO_{1+x}.

(b) Soluciones sólidas

Punto clave: Una solución sólida aparece cuando existe una variación continua en la estequiometría del compuesto sin que cambie el tipo estructural.

Dado que muchas sustancias adoptan el mismo tipo estructural, con frecuencia es energéticamente posible reemplazar un tipo de átomo o ion con otro. Este comportamiento se observa en muchas aleaciones metálicas simples como las estudiadas en la sección 3.8. Así, existen latones zinc/cobre para el intervalo completo de composiciones $Cu_{1-x}Zn_x$ con $0 < x < 0.38$, donde los átomos de Cu de la estructura se reemplazan gradualmente por átomos Zn. Este reemplazo se da aleatoriamente a través del sólido y las celdas unitarias individuales contienen un número arbitrario de átomos de Cu y Zn (pero de tal modo que la suma de sus contenidos da la estequiometría global del latón).

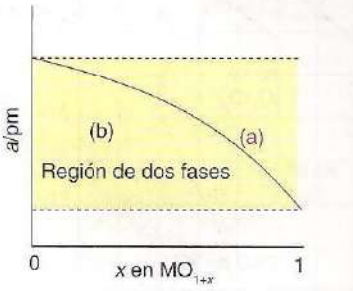


Figura 23.10 Representación esquemática de la variación de un parámetro reticular con la composición para: (a) un óxido no estequiométrico MO_{1+x} y (b) un par estequiométrico de óxidos metálicos MO y MO_2 sin fases estequiométricas intermedias (las cuales producirían una mezcla de dos fases para $0 < x < 1$), teniendo cada fase de la mezcla el parámetro reticular del miembro final.

Tabla 23.1 Intervalos* representativos de composición de hidruros, óxidos y sulfuros binarios no estequiométricos

Bloque *d*			**Bloque *f***		
Hidruros					
TiH_x	1-2			Tipo fluorita	Hexagonal
ZrH_x	1.5-1.6		GdH_x	1.9-2.3	2.85-3.0
HfH_x	1.7-1.8		ErH_x	1.95-2.31	2.82-3.0
NbH_x	0.64-1.0		LuH_x	1.85-2.23	1.74-3.0
Óxidos					
	Tipo sal gema	Tipo rutilo			
TiO_x	0.7-1.25	1.9-2.0			
VO_x	0.9-1.20	1.8-2.0			
NbO_x	0.0-1.04				
Sulfuros					
ZrS_x	0.9-1.0				
YS_x	0.9-1.0				

* Expresado como el intervalo de valores que puede tomar x.

Otro buen ejemplo es la estructura tipo perovsquita, adoptada por muchos compuestos de estequiometría ABX_3 (sección 3.9), en la que la composición puede cambiarse continuamente al variar los iones que ocupan los lugares A, B y X. Por ejemplo, tanto el $LaFeO_3$ como el $SrFeO_3$ adoptan la estructura tipo de la perovsquita, y se puede considerar un tercer cristal de perovsquita que tenga la mitad de las celdas unitarias con composición $SrFeO_3$ (con Sr en el lugar catiónico del tipo A) y la mitad con $LaFeO_3$ (con La en el lugar A) distribuidas aleatoriamente. La estequiometría global del compuesto es $LaSrFe_2O_6$, que se escribe mejor como $(La_{0.5}Sr_{0.5})FeO_3$, para reflejar la estequiometría normal de la perovsquita ABO_3. Para estas celdas unitarias son posibles otras proporciones, y de hecho se puede preparar la serie de compuestos $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ para $0 \leq x \leq 1$. Este sistema se denomina **solución sólida**, dado que todas las fases formadas al variar x conservan la misma estructura tipo perovsquita. Una solución sólida aparece cuando existe un único tipo estructural para un intervalo de composiciones y una variación suave en el parámetro reticular sobre dicho intervalo.

Las soluciones sólidas aparecen más frecuentemente para compuestos metálicos *d*, debido a que el cambio en un componente puede requerir un cambio en el estado de oxidación de otro componente para preservar el balance de la carga. Así, al incrementarse x en $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ y reemplazarse La(III) por Sr(II), el estado de oxidación del hierro debe cambiar de Fe(III) a Fe(IV). Este cambio puede darse a través del reemplazo gradual de un estado de oxidación exacto, en este caso Fe(III), por otro, Fe(IV), en una proporción de los lugares catiónicos dentro de la estructura. De manera alterna, si el material es metálico y tiene electrones deslocalizados, el cambio podrá acomodarse si se altera el número de electrones en una banda de conducción, lo que corresponde a la deslocalización del cambio en el estado de oxidación más bien que a su identificación con átomos individuales. Algunas otras soluciones sólidas incluyen los superconductores de alta temperatura de composición $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$), que exhiben superconducción para $0.12 \leq x \leq 0.25$, y las espinelas $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$). También es posible combinar el comportamiento como solución sólida en un sitio catiónico con la no estequiometría causada por defectos en un sitio iónico diferente. Un ejemplo es el sistema $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$, con $0 \leq x \leq 1.0$ y $0.5 < y \leq 0$, que tiene vacancias en los sitios iónicos O^{2-}.

Ejemplo 23.2 Reidentificación de soluciones sólidas

Utilice los datos de radios iónicos del Apéndice 1 y los estados de oxidación disponibles para decidir si: (a) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$), (b) $La_{2-x}Mg_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) y (c) $Ca_{1-x}Na_xCl_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$), podrían formar soluciones sólidas.

Respuesta (a) El radio iónico del Sr^{2+} es similar al del La^{3+} y el cobre puede alcanzar el estado de oxidación Cu(III), de modo que esta solución sólida puede existir. (b) El Mg^{2+} es demasiado pequeño para ser sustituido por el La^{3+}. (c) Este sistema no se puede sintetizar, pues requeriría la formación del químicamente inexistente Ca^{3+}.

Autoevaluación 23.2 ¿Se esperaría que el sistema $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ forme una solución sólida en el intervalo $0 \leq x \leq 1$?

23.3 Difusión de iones y átomos

Punto clave: La difusión de iones en sólidos es marcadamente dependiente de la presencia de defectos.

Una razón por la que la difusión en sólidos es mucho menos conocida que la difusión en gases y líquidos es que a temperatura ambiente generalmente es mucho más lenta. Esta lentitud explica por qué la mayoría de reacciones de estado sólido se realizan a altas temperaturas (véase sección 23.5), donde la difusión es más rápida; sin embargo, resaltan algunas excepciones de esta generalización. La difusión de átomos o iones en sólidos es muy importante en muchas áreas de la tecnología de estado sólido, como la manufactura de semiconductores, la síntesis de nuevos sólidos, las celdas de combustible, los sensores, en metalurgia y en catálisis heterogénea.

La rapidez con la que los iones se mueven a través de un sólido puede entenderse usualmente en términos del mecanismo con el que migran y las barreras de activación que encuentran los iones al moverse. La trayectoria de menor energía generalmente involucra sitios de defectos

cuyas características se resumen en la figura 23.11. Los materiales que muestran mayores velocidades de difusión a temperaturas moderadas tienen entonces las siguientes características:

- Barreras de baja energía; la temperatura ambiente o un poco superior es suficiente para permitir que los iones migren de posición en posición.
- Cargas bajas y radios pequeños; por ejemplo, el catión (diferente del protón) y el anión más móviles son Li^+ y F^-, respectivamente. Se encuentran movilidades razonables también para el Na^+ y el O^{2-}.
- Altas concentraciones de defectos intrínsecos o extrínsecos; los defectos típicamente proporcionan una trayectoria de baja energía para la difusión a través de una estructura sin incluir dificultades energéticas asociadas con los iones que se desplazan de manera continua desde los lugares iónicos normales y favorables.
- Los iones móviles se encuentran presentes en una proporción significativa del número total de iones.

La figura 23.12 muestra la dependencia de la temperatura de los coeficientes de difusión —que son una buena medida de la movilidad iónica— para iones específicos en diversos sólidos a alta temperatura. Las pendientes de las líneas son proporcionales a la energía de activación para el transporte de cada ion. Así, el Na^+ es muy móvil y tiene una baja energía de activación para el movimiento a través de la alúmina-β, mientras que el Ca^{2+} en el CaO es mucho menos móvil y tiene una alta energía de activación para moverse a través de la estructura tipo de sal gema.

Al igual que para los mecanismos de la mayoría de reacciones químicas, la evidencia que muestra el funcionamiento de una partícula en un proceso particular de difusión es circunstancial. Los eventos individuales nunca se observan directamente, pero se infieren a partir de medir la influencia de las condiciones experimentales sobre las rapideces de difusión de los átomos o iones. Por ejemplo, un análisis detallado del movimiento térmico y las distribuciones de los iones en cristales basados en rayos X y difracción de neutrones proporciona pistas importantes sobre la habilidad de los iones para moverse a través del cristal, incluidas sus trayectorias más probables. El modelado por computadora, que es usualmente una elaboración del modelo iónico (capítulo 3), también proporciona una guía muy útil para evaluar estos mecanismos de migración potenciales.

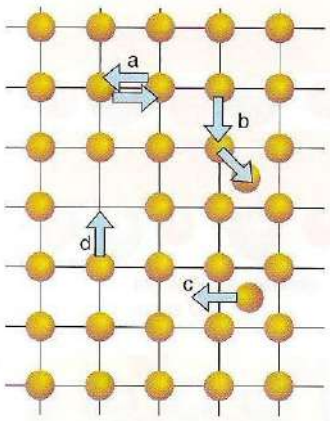


Figura 23.11 Algunos mecanismos de difusión para iones o átomos en un sólido: (a) intercambio, (b) intersticialidad, (c) intersticial y (d) vacancia.

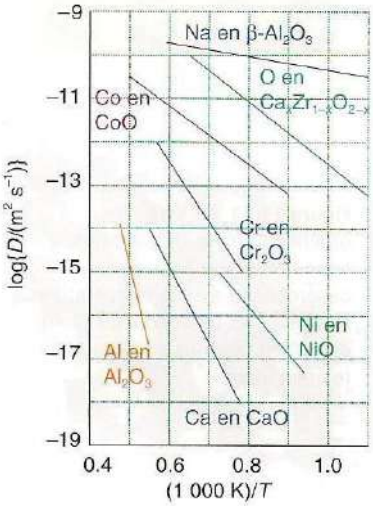


Figura 23.12 Coeficientes de difusión (a escala logarítmica) en función del inverso de la temperatura para el ion móvil en algunos sólidos.

23.4 Electrólitos sólidos

Cualquier celda electroquímica, como una batería, celda de combustible, pantalla electrocrómica o sensor electroquímico, requiere de un electrólito. En muchas aplicaciones, una solución iónica (por ejemplo, el ácido sulfúrico diluido de una batería de ácido-plomo) es un electrolito aceptable, pero debido a que usualmente se desea evitar la fase líquida, existe gran interés en el desarrollo de los electrólitos sólidos. Dos electrólitos sólidos importantes y bien estudiados que tienen cationes móviles son el tetraiodomercurato(II) de plata, Ag_2HgI_4, y la alúmina-β con una composición $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$. Otros conductores catiónicos veloces desarrollados recientemente incluyen el NASICON (nombre formado con las letras del sodio, Na, y del algunas de los términos CONductor SuperIónico) de composición $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ y una serie de conductores protónicos, como el $CsHSO_4$, por encima de los 160° C.

Los sólidos que exhiben gran movilidad aniónica son más raros que los conductores catiónicos y suelen mostrar alta conductividad sólo a temperaturas elevadas: los aniones típicamente tienen radios iónicos más grandes que los cationes y, por tanto, la barrera energética contra la difusión a través del sólido es alta. Como consecuencia, la conducción iónica veloz en los sólidos se limita a F^- y O^{2-} (con radios iónicos de 133 y 140 pm, respectivamente). A pesar de estas limitaciones, los conductores aniónicos desempeñan un papel importante en sensores y *celdas de combustible, en los que un material típico es la circona estabilizada con itrio (YSZ,* por sus siglas en inglés), de composición $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$. En la tabla 23.2 se presenta un resumen de valores típicos de conductividad para estos electrólitos sólidos, comparados con otros medios de conducción iónica.

(a) Electrólitos catiónicos sólidos

Puntos clave: Los electrólitos inorgánicos sólidos a bajas temperaturas usualmente tienen una *forma en la que los iones se ordenan en la estructura en un subconjunto de sitios; a mayores* temperaturas, los iones se desorganizan sobre estos sitios y se incrementa la conductividad iónica.

Por debajo de los 50° C, el Ag_2HgI_4 tiene una estructura cristalina ordenada en la que los iones Ag^+ y Hg^{2+} se coordinan tetraédricamente por medio de iones I^- y dejan huecos tetraédricos

Tabla 23.2 Valores comparativos de conductividad eléctrica de electrólitos sólidos

Material	Conductividad/S m^{-1})
Conductores iónicos	
Cristales iónicos	$<10^{-16}$–10^{-2}
Ejemplo: LiI a 298° C	10^{-4}
Electrólitos sólidos	10^{-1}–10^{3}
Ejemplo: YSZ a 600° C	1
AgI a 500° C	10^{2}
Electrólitos fuertes (líquidos)	10^{-1}–10^{3}
Ejemplo: NaCl(ac) 1 M	10^{2}
Conductores electrónicos	
Metales	10^{3}–10^{6}
Semiconductores	10^{-3}–10^{2}
Aislantes	$<10^{-7}$

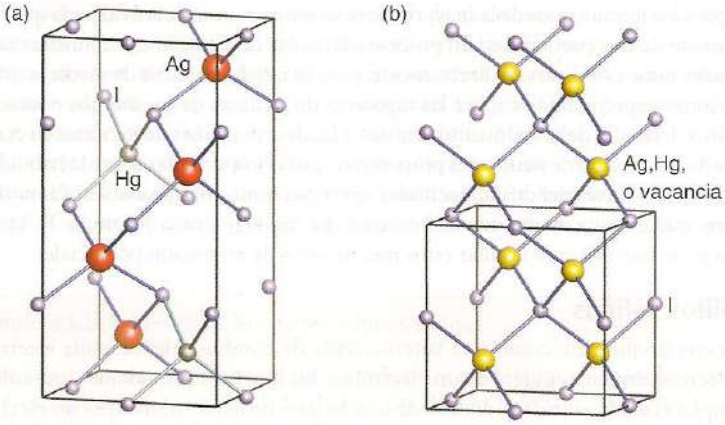


Figura 23.13 (a) Estructura ordenada del Ag_2HgI_4 a bajas temperaturas. (b) Estructura desordenada a altas temperaturas. El Ag_2HgI_4 es un conductor iónico de Ag^+ en la forma sólida a altas temperaturas.

desocupados (figura 23.13a). A esta temperatura, su conductividad eléctrica es baja: sin embargo, por encima de los 50° C, los iones Ag^+ y Hg^{2+} se distribuyen aleatoriamente por los lugares tetraédricos (figura 23.13b). A esta temperatura, el material es un buen conductor eléctrico, debido mayormente a la movilidad de los iones Ag^+. El arreglo compacto de iones I^- polarizables se deforma fácilmente, lo cual lleva a una energía de activación baja para el movimiento del ion Ag^+ de un lugar iónico al siguiente. Existen muchos electrólitos sólidos relacionados que tienen estructuras similares con aniones blandos, como el AgI y el $RbAg_4I_5$, ambos con iones Ag^+ muy móviles. Cabe destacar que la conductividad del $RbAg_4I_5$ a temperatura ambiente es mayor que la del cloruro de sodio acuoso.

La alúmina-β de sodio es un ejemplo de un material con dureza mecánica que es buen conductor iónico. En este caso, las densas y rígidas placas de Al_2O_3 se puentean por medio de un arreglo escaso de iones O^{2-} (figura 23.14). El plano que contiene estos iones-puente también contiene iones Na^+, que pueden cambiar de posición en posición debido a que no existen cuellos de botella importantes para impedir su movimiento. Se conocen muchos materiales rígidos similares que tienen planos o canales a través de los cuales los iones pueden moverse, en cuyo caso se denominan **electrólitos de armazón**. Otro material relacionado cercanamente, la alúmina-β″ de sodio, tiene un movimiento de iones incluso menos restringido que la alúmina β y se ha encontrado que es posible sustituir los cationes dipositivos como el Mg^{2+} o el Ni^{2+} por Na^+. Incluso el voluminoso catión lantanoide Eu^{2+} puede introducirse en la alúmina-β″, aunque la difusión de dichos iones es más lenta que la de sus contrapartes más pequeñas. El material NASICON, mencionado en párrafos anteriores, es un sistema de solución sólida no estequiométrica con un armazón construido a partir de octaedros de ZrO_6 y de tetraedros de PO_4, correspondientes a la fase relacionada de composición $NaZr_2P_3O_{12}$ (véase figura 23.14). Puede obtenerse una

solución sólida si se reemplaza parcialmente P por Si, para obtener $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ junto a un incremento en el número de iones Na^+ para el balance de la carga. En este material, el conjunto total de lugares posibles de Na sólo se llena parcialmente, y estos lugares caen dentro de una red tridimensional de canales que permiten una rápida migración de los iones remanentes Na^+ a través de la estructura. Otras clases de materiales que se investigan actualmente como conductores catiónicos veloces incluyen el Li_4GeO_4, en el que se dopan con Zn o V sitios de Ge (un conductor de iones litio), la perovsquita $La_{0.6}Li_{0.2}TiO_3$, y el silicato de sodio e itrio, $Na_3YSi_4O_{12}$ (conductor de iones sodio).

Ejemplo 23.3 Correlación de la conductividad y el tamaño del ion en un electrólito de armazón

Datos de conductividad para la alúmina β con iones monopositivos de varios radios muestran que los iones Ag^+ y Na^+, ambos con radios cercanos a los 100 pm, tienen energías de activación por conductividad cercanas a los 17 kJ mol^{-1}, mientras que para el Tl^+ (de radio 149 pm) ésta es cercana a los 35 kJ mol^{-1}. Explique esta diferencia.

Respuesta En la alúmina-β de sodio y en alúminas-β relacionadas, un armazón relativamente rígido proporciona una red bidimensional de pasadizos que permiten el movimiento iónico. Juzgando a partir de los resultados experimentales, los cuellos de botella para el movimiento iónico parecen ser lo suficientemente grandes para permitir al Na^+ o al Ag^+ (con radios iónicos cercanos a los 100 pm) pasar de manera muy fácil (con una baja energía de activación), pero a la vez son demasiado pequeños para permitir al más grande Tl^+ (de radio iónico 149 pm) atravesarlo tan fácilmente.

Autoevaluación 23.3 ¿Por qué el incremento de presión reduce la conductividad del K^+ en la alúmina β más que la del Na^+ en la alúmina β?

Debido a que la reactividad de un material voluminoso se relaciona con la presencia de defectos del cristal y con los procesos de la difusión atómica e iónica, se puede obtener información tanto de la conducción iónica como de los mecanismos de reacción de un sólido por medio del modelado de un proceso de difusión iónico. Un estudio como éste se ha llevado a cabo en el Li_3N con el objeto de determinar las barreras energéticas para los iones Li^+ que se mueven a través de la estructura. A su vez, la comparación de los valores para varias barreras (entre todos los lugares posibles que podría ocupar el Li^+ al moverse a través del sólido) permite realizar propuestas para la trayectoria de conducción y hacer factible el cálculo de un valor para la conductividad iónica. Se encontró que la difusión de los iones Li^+ en el plano Li_2N (figura 23.15) tiene una barrera energética muy baja en comparación con la del movimiento iónico perpendicular al plano Li_2N. El efecto de reemplazar los iones Li^+ entre las capas, como en el Li_2MN (donde M es un metal de serie 3*d*) y, por tanto, de reducir la barrera energética puede también ser estudiado; este tipo de investigación es importante para entender la potencial aplicación de estos materiales como electrólitos en baterías recargables de litio.

(b) Electrólitos aniónicos sólidos

Punto clave: La movilidad iónica puede aparecer a altas temperaturas en ciertas estructuras que contienen altos niveles de vacancias aniónicas.

Michael Faraday reportó en 1834 que el sólido PbF_2, de color rojo vivo, es un buen conductor de la electricidad. Mucho después se reconoció que la conductividad surge de la movilidad de los iones F^- a través del sólido. La propiedad de la conductividad aniónica es compartida con otros cristales que tienen la estructura tipo fluorita. Se cree que el transporte iónico en estos sólidos se debe a un "mecanismo intersticial" en el que un ion F^- se mueve de su posición normal a un sitio intersticial y después hacia una posición vacante de F^-.

Las estructuras que tienen grandes números de vacancias generalmente muestran las conductividades iónicas más altas, pues proporcionan una trayectoria para el movimiento iónico (aunque a muy altos niveles de defectos su aglomeración puede causar una reducción en la conductividad). Estas ganancias, equivalentes a los defectos extrínsecos, podrán introducirse en grandes cantidades en muchos óxidos y fluoruros simples si se incluyen iones metálicos adecuadamente elegidos en diferentes estados de oxidación. El zirconio, ZrO_2, tiene una estructura tipo fluorita a altas temperaturas, pero cuando el material puro se enfría a temperatura ambiente, se distorsiona a una estructura polimórfica monoclínica. La estructura cúbica tipo fluorita puede estabilizarse a temperatura ambiente dopando a un pequeño nivel con diversos

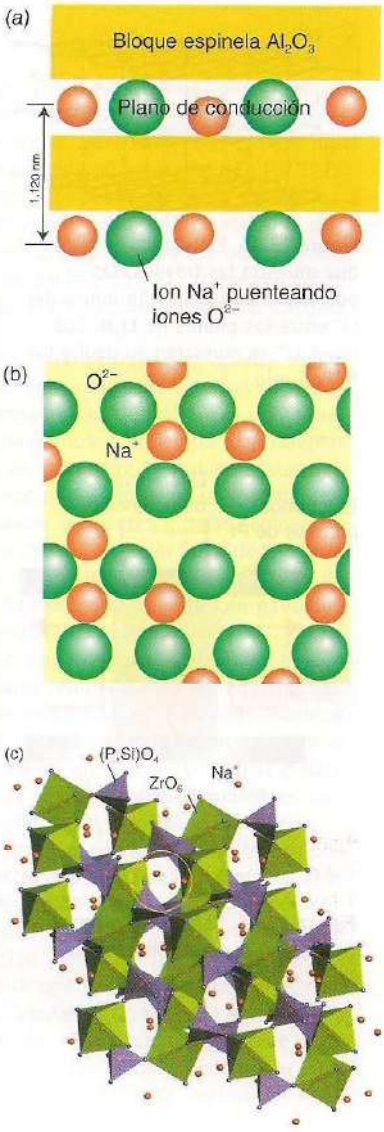


Figura 23.14 (a) Vista lateral esquemática de la alúmina-β que muestra los planos de conducción del Na_2O entre las placas de Al_2O_3. Los átomos de O en estos planos puentean las dos placas. (b) Vista del plano de conducción; obsérvese la abundancia de los iones móviles y las vacancias a las que se pueden mover. (c) Estructura del $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ (NASICON), que se muestra como tetraedros (púrpura) de $(P,Si)O_4$ y octaedros (verdes) de ZrO_6 que circunscriben canales (uno de ellos resaltado con un círculo amarillo) que contienen los cationes móviles de sodio (esferas rojas).

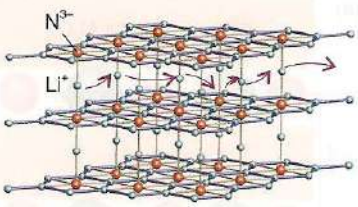


Figura 23.15 Estructura de Li_3N que muestra las trayectorias posibles para la difusión iónica del Li^+ entre los planos de Li_2N. Los iones Li^+ se muestran en azul y los N^{3-} en rojo.

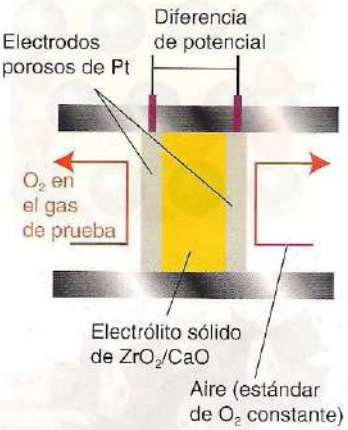


Figura 23.16 Sensor de oxígeno basado en el electrólito sólido $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$.

cationes que reemplacen al Zr(IV), como el Ca^{2+} y el Y^{3+}. Al dopar con estos iones de número de oxidación más bajo, se introducen vacancias en los sitios aniónicos para dar, por ejemplo, $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$, material mencionado anteriormente como *circonia estabilizada por itrio* (YSZ). Este material tiene completamente ocupados los sitios aniónicos de la estructura tipo fluorita, pero también altos niveles de vacancias aniónicas, con $0 \leq x \leq 0.15$, las cuales proporcionan una trayectoria para la difusión del ion óxido a través de la estructura, de modo que una conductividad eléctrica típica en, por ejemplo, $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ es 50 mS cm^{-1} a 1 000° C;[2] obsérvese que esta conductividad es mucho menor que las conductividades catiónicas típicas de estado sólido —incluso a estas temperaturas tan altas— debido al gran tamaño de los aniones. Un comportamiento similar al del YSZ es exhibido por otros compuestos que adoptan la estructura tipo fluorita, como la del PbF_2 que descubrió Faraday. Como se hace notar en párrafos anteriores, las conductividades aniónicas permanecen bajas incluso a altas temperaturas, de manera que actualmente se estudian muchos otros óxidos metálicos complejos con el objetivo de generar buenas movilidades a bajas temperaturas. Algunos compuestos que muestran comportamiento promisorio incluyen al $LaLnMo_2O_9$, el indato de bario ($Ba_2In_2O_5$), BIMEVOX (ÓXido de Vanadio y BIsmuto con dopado de MEtal *d*), la estructura de apatita del $La_{9.33}Si_6O_{26}$ y el galato de lantanio dopado con estroncio y magnesio ($LaGaO_3$ Sr,Mg-dopado o LSGM).

La alta conductividad iónica dei ion óxido del CaO dopado con circonia es explotada en un sensor electroquímico de estado sólido para medir la presión parcial de oxígeno en sistemas de escape de automóviles (figura 23.16).[3] Los electrodos de platino de esta celda adsorben átomos O y, si las presiones parciales de oxígeno son diferentes entre el lado de la muestra y el lado de referencia, existe una tendencia termodinámica a que el oxígeno se mueva a través del electrólito como ion O^{2-}. Los procesos favorecidos termodinámicamente son:

Lado de alta $p(O_2)$:

$$O_2(g) + Pt(s) \rightarrow 2\ O(Pt, \text{superficie})$$

$$O(Pt, \text{superficie}) + 2\ e^- \rightarrow O^{2-}(ZrO_2)$$

Lado de baja $p(O_2)$:

$$O^{2-}(ZrO_2) \rightarrow O(Pt, \text{superficie}) + 2\ e^-$$

$$O(Pt, \text{superficie}) \rightarrow O_2(g) + Pt(s)$$

El potencial de la celda está relacionado con las dos presiones parciales de oxígeno (p_1 y p_2) por medio de la ecuación de Nernst (sección 5.5), para la reacción de media celda $O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2\ O^{2-}$, que tiene lugar en ambos electrodos

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

de modo que una simple medición de la diferencia de potencial proporciona una medida de la presión parcial de oxígeno en los gases de escape. De acuerdo con esta ecuación, la diferencia de potencial producida por un sensor de oxígeno que opera a 1000 K en un sistema de escape con aire en un lado ($p_{O_2} = 0.2$ atm) y una mezcla de aire/combustible quemado ($p_{O_2} = 0.001$ atm) por el otro es de alrededor de 0.4 V.

(c) Conductores mixtos iónicos-electrónicos

Punto clave: Los materiales sólidos pueden exhibir conductividad tanto electrónica como iónica.

La mayoría de conductores iónicos, como la alúmina-β″ sódica y el YSZ, tienen baja conductividad electrónica (esto es, conducción por medio del movimiento de electrones en vez de iones). Su aplicación como electrólitos sólidos, por ejemplo en sensores, requiere esta característica para evitar el cortocircuito de la celda. En algunos casos, es deseable una combinación de conductividad iónica y electrónica, y este tipo de comportamiento puede encontrarse en algunos compuestos metálicos *d*, donde los defectos permiten la conducción de O^{2-} y los orbitales del metal *d* proporcionan una banda de conducción electrónica. Muchos de estos materiales son estructuras basadas en perovsquita con estados de oxidación mixtos en los sitios catiónicos B. Dos ejemplos de ello son el $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-y}$ y el $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$. Estos sistemas oxidados son buenos conductores electrónicos, con bandas parcialmente llenas como resultado del número de oxidación del metal *d* no entero y pueden conducir por medio de movimiento de O^{2-} a

[2] El símbolo S denota siemen; 1 S = 1 Ω^{-1}, donde 1 Ω (ohm) = 1 V A^{-1}.

[3] La señal de este sensor se utiliza para ajustar la relación aire/combustible y, por tanto, la composición del gas de escape que alimenta al convertidor catalítico.

Cuadro 23.1 Celdas de combustible de óxido sólido

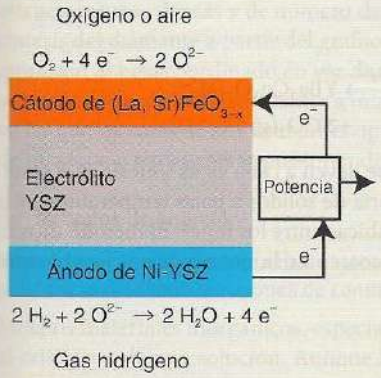
Una celda de combustible está compuesta por dos electrodos, uno a cada lado de un electrólito; el oxígeno pasa por un electrodo y el combustible por el otro, generando electricidad, agua y calor. La construcción y operación general de una celda de combustible que convierte a éste —el cual puede tratarse de hidrógeno, metano o metanol— por reacción con el oxígeno en energía eléctrica (y de la cual se generan también como productos de combustión H_2O y CO_2) se describe en el cuadro 9.1. Se pueden utilizar diversos materiales como electrólito en estas celdas, incluido el ácido fosfórico, membranas de intercambio de protones y, en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), conductores iónicos de óxido.

Las SOFC operan a altas temperaturas y utilizan un conductor iónico de óxido como electrólito. El diseño de una SOFC típica se muestra en la figura B23.1. Cada celda genera un voltaje limitado pero, al igual que las celdas de una batería, se puede construir una serie para incrementar la diferencia de potencial y la potencia eléctrica suministrada. Las celdas se conectan eléctricamente a través de un *interconector*, que también puede utilizarse para aislar los suministros de combustible y de aire para cada celda.

Diversos aspectos hacen atractivo el uso de las SOFC, como la limpieza de la conversión de energía química en electricidad, los bajos niveles de contaminación auditiva, la posibilidad de utilizar diferentes combustibles y, sobre todo, una gran eficiencia, la cual es el resultado de sus altas temperaturas de operación, que en algunos diseños pueden exceder los 1000° C, pero que típicamente se encuentran entre los 500 y 1000° C. En las SOFC de alta temperatura, el interconector puede ser de un material cerámico como el cromito de lantano (la perovsquita $LaCrO_3$) o, si la temperatura es menor a 1000° C, se puede utilizar una aleación de Y/Cr. El conductor iónico de óxido empleado como electrólito en estas SOFC de alta temperatura es normalmente la circonia dopada con itrio (YSZ).

Las SOFC de temperaturas intermedias, que operan típicamente entre los 500 y 700° C, tienen diversas ventajas sobre los dispositivos de muy altas temperaturas, debido a que existe menor corrosión, su diseño es más simple y el tiempo para calentar el sistema a la temperatura de operación se reduce sustancialmente. Sin embargo, estos dispositivos requieren un material con conductividades iónicas de óxido excelentes a bajas temperaturas para poder actuar como electrólito. La mejor SOFC de temperatura intermedia desarrollada a la fecha consta de un ánodo de CeO_2/Ni, un electrólito de óxido de cerio dopado con gadolinio (CGO), y un cátodo de perovsquita LSCF $(La,Sr)(Fe,Co)O_3$. El material electrolítico CGO posee una conductividad iónica mucho mayor que el YSZ a estas bajas temperaturas; sin embargo, su conductividad eléctrica es desafortunadamente también mayor, y el uso de un electrólito CGO conduce a una eficiencia menor al desperdiciarse energía debido a los efectos de resistencia eléctrica. Por esta razón, actualmente se buscan nuevos y mejores conductores iónicos de óxido, como los mencionados en el texto.

Una de las principales ventajas de las SOFC sobre otros tipos de celdas de combustible es la posibilidad de utilizar los más convenientes combustibles hidrocarbonados: otros tipos de celdas de combustible tienen que trabajar con un suministro limpio de hidrógeno para su operación. Debido a que las SOFC operan a altas temperaturas, existe la oportunidad de convertir catalíticamente los hidrocarburos (véase sección 25.16) a hidrógeno y óxidos de carbono dentro del mismo sistema. Debido a su tamaño y a que tienen que ser calentados y operados a altas temperaturas, las aplicaciones de las SOFC se centran en sistemas estáticos a gran escala.



C23.1 Estructura de una celda de combustible de óxido sólido.

través de los sitios iónicos del O^{2-} de la perovsquita. Este tipo de material se utiliza en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés; cuadro 23.1), un tipo de celda combustible mencionada en el cuadro 9.1, en el cual un electrodo tiene que permitir la difusión de iones a través de un electrodo conductor.

Síntesis de los materiales

Gran parte de la química inorgánica sintética, incluida la química de coordinación de metales y la química organometálica, trata de la conversión de moléculas, por ejemplo, mediante el reemplazo de un ligante por otro. Estas reacciones generalmente tienen que ver con transposiciones moleculares o con la sustitución de un grupo o de un ligante por otro. Generalmente, los procesos de este tipo tienen pequeñas energías de activación y pueden llevarse a cabo a bajas temperaturas, típicamente entre 0 y 150° C, y en disolventes que ayudan a la difusión de las especies reactivas. Esta rápida difusión molecular en los disolventes conduce también a tiempos de reacción relativamente cortos; sin embargo, la formación de materiales sólidos se deriva de reacciones diferentes, pues las altas energías reticulares de sus estructuras extendidas tienen que ser compensadas y la difusión iónica en el estado sólido usualmente es lenta, excepto a temperaturas muy elevadas; esta química sintética es la que se considera a continuación.

Así como para muchas aplicaciones se requiere la producción a granel de sólidos inorgánicos, también existe la necesidad de depositar películas delgadas de material sobre una superficie o un sustrato. Para este tipo de depósito de producto se puede utilizar una especie molecular inorgánica como precursor de la síntesis. La síntesis de materiales inorgánicos con tamaño de partícula y morfología controlados se explica en el capítulo 24.

23.5 Formación de estructuras extendidas

Se pueden obtener nuevos materiales por medio de dos métodos principales: por un lado, la ruptura de una o más estructuras continuas, también llamadas *retículas extendidas*, seguidas de la difusión lenta de iones y la cristalización en una nueva estructura y, por otro, el enlace de unidades poliédricas por medio de disolución a partir de la disolución y deposición del sólido generado.

(a) Métodos de síntesis directa

Punto clave: Muchos sólidos complejos pueden obtenerse por reacción directa de los componentes a altas temperaturas.

El método más ampliamente utilizado para la síntesis de materiales inorgánicos se basa en el calentamiento a altas temperaturas de los componentes mezclados por un largo tiempo. Normalmente se puede obtener un óxido complejo al calentar una mezcla de los óxidos de los metales presentes; en forma alternativa, se pueden utilizar compuestos simples que se descomponen en sus óxidos en vez del óxido. De esta manera pueden sintetizarse fases ternarias, como en el $BaTiO_3$, y óxidos cuaternarios, como el $YBa_2Cu_3O_7$, si se calientan juntas las siguientes mezclas por varios días:

$$BaCO_3(s) + TiO_2(s) \xrightarrow{1\,000^\circ C} BaTiO_3(s) + CO_2(g)$$

$$\tfrac{1}{2}Y_2O_3(s) + 2\,BaCO_3(s) + 3\,CuO(s) \xrightarrow{930^\circ C/\text{aire y } 450^\circ C/O_2} YBa_2Cu_3O_7(s) + 2\,CO_2(g)$$

La necesidad de que haya altas temperaturas para que se lleven a cabo estas síntesis es el resultado de la baja velocidad de difusión iónica en la mayoría de sólidos a bajas temperaturas, y la necesidad de compensar las elevadas atracciones culómbicas entre los iones. El método directo es aplicable a muchos otros tipos de materiales inorgánicos, como la síntesis de un cloruro complejo y un aluminosilicato metálico anhidro denso:

$$3\,CsCl(s) + 2\,ScCl_3(s) \rightarrow Cs_3Sc_2Cl_9(s)$$

$$NaAlO_2(s) + SiO_2(s) \rightarrow NaAlSiO_4(s)$$

La mayor parte de los óxidos binarios simples está comercialmente disponible como polvos policristalinos puros, con dimensiones típicas de partícula de unos pocos micrómetros. Alternativamente, la descomposición de una sal metálica simple precursora, ya sea antes o durante la reacción, conduce a un óxido finamente dividido. Dichos precursores incluyen los hidróxidos, oxalatos, nitratos y carbonatos metálicos. Una ventaja adicional de los precursores es que normalmente son estables en el aire, mientras que muchos óxidos son higroscópicos y reaccionan con el dióxido de carbono del aire. Así, para la síntesis del $BaTiO_3$, se puede mezclar carbonato de bario, $BaCO_3$, junto con TiO_2 en la proporción estequiométricamente correcta haciendo uso de un pistilo y un mortero; al alcanzar el sistema una temperatura por encima de los 900° C, el carbonato se empieza a descomponer en BaO. La mezcla se transfiere entonces a un crisol, fabricado normalmente de un material inerte como la sílice vítrea, alúmina recristalizada o platino, y se coloca en un horno. La reacción es lenta, incluso a altas temperaturas, empleando típicamente varios días, pues son muy altas las energías relacionadas en el rompimiento estructural para compensar las entalpías reticulares y difundir los iones a través de las estructuras sólidas sobre distancias significativas. Se pueden utilizar diversos métodos para mejorar las velocidades de reacción, incluida una molienda intensa de la mezcla reactiva con alta presión para incrementar el contacto interfacial entre las partículas de los reactantes, el remezclado y remolido periódico de la mezcla para hacer reaccionar interfaces reactivas vírgenes, y el uso de fundentes, sólidos de baja fusión, que ayudan a los procesos de difusión iónica.

Puede ser que sea necesario controlar el ambiente de la reacción si se necesita obtener un estado de oxidación particular o si uno de los reactantes es volátil. Las reacciones de estado

sólido pueden llevarse a cabo en una atmósfera controlada, utilizando un horno tubular, en donde puede pasarse un gas sobre la mezcla reactiva durante el calentamiento. Un ejemplo es el uso de un gas inerte para prevenir la oxidación, como en la preparación del $TlTaO_3$

$$Tl_2O(s) + Ta_2O_5(s) \xrightarrow{N_2/600^\circ C} 2\ TlTaO_3(s)$$

Otro ejemplo es la reducción parcial en hidrógeno del V_2O_5 a V_2O_3

$$V_2O_5(s) \xrightarrow{H_2/1000^\circ C} V_2O_3(s)$$

También se pueden utilizar presiones altas de gas para controlar la composición del producto. Por ejemplo, el uso de oxígeno bajo presiones de varias centenas de atmósferas en mezclas de SrO y Fe_2O_3 conduce a la formación de Sr_2FeO_4, que contiene Fe(IV). Este resultado contrasta con la formación de compuestos que contienen Fe(III) llevados a cabo a presiones normales. Normalmente, cuando existen reactivos volátiles, la mezcla reactiva se sella en un tubo de vidrio, al vacío, antes de calentar. Los siguientes son ejemplos de dichas reacciones

$$Ta(s) + S_2(l) \xrightarrow{500^\circ C} 2\ TaS_2(s)$$

$$Tl_2O_3(l) + 2\ BaO(s) + 3\ CaO(s) + 4\ CuO(s) \xrightarrow{860^\circ C} Tl_2Ba_3Ca_3Cu_4O_{12}(s)$$

donde el óxido de sulfuro y de talio(III), respectivamente, son volátiles a la temperatura de la reacción y se perderían de la mezcla reactiva en un recipiente abierto, generándose productos de estequiometría incorrecta (sección 23.8).

También se pueden usar presiones altas para afectar el resultado de una reacción química de estado sólido. Existen instrumentos, típicamente basados en grandes prensas, que permiten desarrollar reacciones entre sólidos a presiones de hasta unos 100 GPa a temperaturas cercanas a los 1 500° C. Las reacciones que se desarrollan en estas condiciones promueven la formación de estructuras más densas y de número de coordinación más alto. Como ejemplos se encuentra la síntesis del diamante a partir del grafito y del $MgSiO_3$, con una estructura parecida a la perovskita con Si hexacoordinado en vez de la unidad tetraédrica normal de SiO_4. A pequeña escala se pueden llevar a cabo reacciones a muy altas temperaturas en **celdas de yunque de diamante**, en las que las caras de dos diamantes opuestos se presionan en un aparato parecido a una prensa de torniquete para generar presiones de hasta 100 GPa.

(b) Métodos de solución

Punto clave: A menudo se pueden obtener estructuras de esqueleto a partir de especies poliédricas mediante reacciones de condensación en solución.

Muchos materiales inorgánicos, especialmente las estructuras de esqueleto, pueden sintetizarse al cristalizar de una solución. Aunque los métodos utilizados son muy diversos, las siguientes son reacciones típicas que ocurren en agua:

$$ZrO_2(s) + 2\ H_3PO_4(l) \rightarrow Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(l)$$

$$12\ NaAlO_2(s) + 12\ Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O(s) \xrightarrow{90^\circ C} Na_{12}[Si_{12}Al_{12}O_{48}] \cdot nH_2O\ (\text{Zeolita LTA})(s) + 24\ NaOH(ac)$$

La aplicación de los métodos en solución se amplía mediante técnicas hidrotermales, en las que la solución reactiva se calienta por encima de su punto de ebullición (a 1 atm) en un recipiente sellado. Dichas reacciones son importantes en la síntesis de aluminosilicatos de estructura abierta (zeolitas) y de estructuras porosas análogas basadas en oxopoliedros conectados (sección 23.13). Estas estructuras porosas de aluminosilicato son metaestables termodinámicamente respecto a la conversión a aluminosilicatos densos y, por tanto, no se pueden obtener por medio de reacciones a alta temperatura. Más recientemente se han utilizado en estas reacciones "solvotérmicas" otros disolventes, como el amoniaco líquido, el CO_2 supercrítico y aminas orgánicas.

Se puede utilizar también una reacción en solución como una etapa inicial en la síntesis de muchos materiales, en particular óxidos, los cuales normalmente se obtienen con reacciones directas a alta temperatura. La ventaja de comenzar con soluciones es que los reactivos se mezclan a nivel atómico, solucionando los problemas asociados con la reacción directa de dos o más fases sólidas formadas por partículas de tamaño micrométrico. En la reacción más simple de este tipo, una solución de iones metálicos (por ejemplo, sus nitratos), se convierte a una forma sólida por medio de diversos métodos, como la evaporación del disolvente, la precipitación

como una sal metálica simple mixta o la formación de un gel. Este sólido se calienta a continuación y se descompone para producir la fase buscada; por ejemplo,

$$2\,La^{3+}(ac) + Cu^{2+}(ac) \xrightarrow{OH^-(ac)} 2\,La(OH)_3 \cdot Cu(OH)_2(s)$$

$$\xrightarrow{600^\circ C} La_2CuO_4(s) + 4\,H_2O(g)$$

o

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,Fe^{2+}(ac) + 3\,C_2O_4^{2-}(ac) \rightarrow ZnFe_2(C_2O_4)_3(s)$$

$$\xrightarrow{700^\circ C} ZnFe_2O_4(s) + 4\,CO(g) + 2\,CO_2(g)$$

Además de la ventaja de tener tiempos de reacción reducidos como resultado del mezclado íntimo de los reactantes, la temperatura final de descomposición es algo menor que la requerida para la reacción directa de los óxidos. El uso de una temperatura menor puede también tener el efecto de reducir el tamaño de las partículas formadas en la reacción. En las secciones 23.9 y 24.5 se encuentra una explicación más amplia de las rutas relacionadas con la formación del gel, llamadas también *procesos sol-gel*.

Aunque los métodos de combinación directa a altas temperaturas y las técnicas solvotermales son los métodos de síntesis más comúnmente utilizados en química de materiales, algunas reacciones relacionadas con los sólidos pueden desarrollarse a bajas temperaturas si no existe un cambio estructural importante. Estas *reacciones de intercalación* se explican en la sección 23.11.

23.6 Deposición química

Punto clave: La descomposición térmica de compuestos inorgánicos volátiles puede utilizarse para depositar materiales electrónicos sobre sustratos.

Las aplicaciones tecnológicas de los materiales descritos en este capítulo usualmente requieren la generación de material inorgánico en forma de una capa delgada o película; por ejemplo, sobre un sustrato de silicio, por lo que ha sido necesario desarrollar una química para depositar películas de muchos materiales inorgánicos. El método principal con el que se realiza esto es la **deposición química en fase vapor** (CVD), en la cual un compuesto inorgánico volátil se descompone sobre un sustrato. Cuando el compuesto es un complejo metalo-orgánico (esto es, un complejo de un átomo metálico con ligantes orgánicos), esta ruta se conoce como **deposición química de vapor metálico-orgánica** (MOCVD). Se ha desarrollado una vasta área de investigación al respecto del diseño y síntesis de compuestos inorgánicos volátiles que puedan utilizarse para la CVD.

Para muchos compuestos electrónicos, los alquiluros metálicos simples proporcionan una ruta para la deposición del metal o, mediante reacción con otras moléculas gaseosas, de sus compuestos. Así, el Me_2Zn, que tiene una presión de vapor de 0.3 barias a temperatura ambiente, puede reaccionar con el H_2S sobre un sustrato para generar el semiconductor ZnS del grupo 12/16 (II/VI). Para otros, como el indio, el alquiluro metálico es un sólido con una presión de vapor baja a temperatura ambiente (para el Me_3In, menos de 2 milibarias) y no puede utilizarse fácilmente. En estos casos deben encontrarse otros compuestos volátiles, en particular en otros compuestos organometálicos, como los complejos de carbonilo y ciclopentadienilo, los acetoacetonatos y los tiocarbamatos. Para óxidos complejos, como los cupratos superconductores $YBa_2Cu_3O_7$, se requieren precursores adecuados para cada uno de los metales, y la idea radica en encontrar moléculas altamente volátiles de los elementos electropositivos bario e itrio, que suelen formar compuestos iónicos. Se ha encontrado que los β-dicetonatos metálicos son útiles en este aspecto, debido a que compuestos como el complejo de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanediona del itrio subliman cerca de los 150° C.

Otro enfoque molecular que puede utilizarse para la CVD tiene que ver con incorporar en un precursor unimolecular más de un tipo de átomo para ser depositado. Este procedimiento tiene la ventaja potencial de mejorar el control de la estequiometría del producto. Así, el sulfuro de zinc puede depositarse a partir de diversos tiocomplejos de zinc, como el $Zn(S_2PMe_2)_2$. Una meta futura es preparar moléculas volátiles complejas que contengan, por ejemplo, varios átomos metálicos diferentes que puedan depositarse simultáneamente para formar un óxido complejo.

Otros métodos de deposición de películas delgadas, a escala nanométrica de materiales inorgánicos sobre sustratos incluyen la técnica de *sputtering* y la ablación láser; en la sección 24.7 se explican estas técnicas con mayor detalle.

Ejemplo 23.4 Síntesis de óxidos complejos

¿Cómo se sintetizaría una muestra a alta temperatura del superconductor $NdBa_2Cu_3O_7$?

Respuesta Se puede utilizar el mismo método usado para preparar el $YBa_2Cu_3O_7$ pero con el óxido lantanoide apropiado, esto es, la reacción entre el óxido de neodimio, el carbonato de bario y el óxido de cobre(II) a 940° C seguido por un recocido bajo oxígeno puro a 450° C.

Autoevaluación 23.4 ¿Cómo prepararía una muestra de Sr_2MoO_4?

Nitruros, fluoruros y óxidos metálicos

En esta sección se analizan los compuestos binarios de oxígeno, nitrógeno y flúor con los metales. Dichos compuestos, particularmente los óxidos, son centrales para gran parte de la química de estado sólido debido a su estabilidad, facilidad de síntesis y variedad en la composición y estructura. Estos atributos conducen al amplio número de compuestos que han sido sintetizados y a su habilidad para mejorar las propiedades de un compuesto para una aplicación específica basado en sus características electrónicas o magnéticas. Como se verá, una explicación de las propiedades químicas de tales compuestos también permite entender los defectos, la no estequiometría y la difusión iónica, así como la influencia de estas características en las propiedades físicas. Esta sección también describe las propiedades químicas de algunas clases de sólidos que son de interés para la producción de materiales magnéticos y superconductores. Las propiedades químicas de los fluoruros metálicos son similares a las de los óxidos metálicos, aunque la menor carga del ion F^- implica que las estequiometrías equivalentes se produzcan con cationes de menores cargas, como en el $KMn(II)F_3$ en comparación con el $SrMn(IV)O_3$. Los compuestos que contienen el ion nitruro, N^{3-}, en combinación con uno o más iones metálicos, no se habían desarrollado en forma significativa sino hasta fechas recientes; el área de la química de los nitruros metálicos es una de las que presentan rápidos avances en términos de nuevos materiales y tipos de estructura.

23.7 Monóxidos de los metales 3*d*

Los monóxidos de la mayoría de los metales 3*d* (sección 18.8) adoptan una estructura tipo de sal gema, por lo que en principio puede parecer que hay poco que decir acerca de ellos y sus propiedades, las cuales deberían ser simples. De hecho, las estequiometrías reales formadas alrededor de la composición ideal MO y las estructuras y propiedades de estos óxidos son más bien interesantes y, en consecuencia, se han investigado repetidamente (tabla 23.3). En particular, los compuestos proporcionan ejemplos de cómo los estados de oxidación mixtos y los defectos conducen a no estequiometrías para las composiciones TiO, VO, FeO, CoO y NiO. Todos estos compuestos se obtienen usualmente con desviaciones significativas de la estequiometría nominal de MO.

Tabla 23.3 Monóxidos de los metales del período 4 (serie 3*d*)

Compuesto	Estructura	Composición, *x*	Carácter eléctrico
CaO_x	Sal gema	1	Aislante
TiO_x	Sal gema	0.65-1.25	Metálico
VO_x	Sal gema	0.79-1.29	Metálico
MnO_x	Sal gema	1-1.15	Semiconductor
FeO_x	Sal gema	1.04-1.17	Semiconductor
CoO_x	Sal gema	1-1.01	Semiconductor
NiO_x	Sal gema	1-1.001	Semiconductor
CuO_x	PtS (unión de cuadrados planos de CuO_4)	1	Semiconductor
ZnO_x	Wurzita	Ligero exceso de Zn	Semiconductor tipo *n* de brecha ente bandas amplia

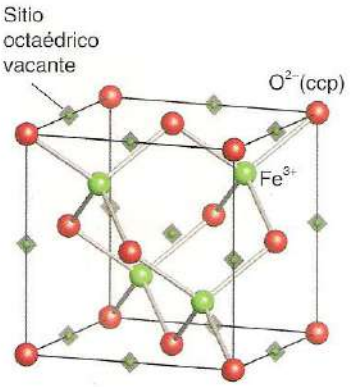


Figura 23.17 Sitios de defectos propuestos para el $Fe_{1-x}O$. Obsérvese que los Fe^{3+} intersticiales tetraédricos (esferas verdes) y las vacancias octaédricas de Fe^{2+} (diamantes grises) poseen clusters juntos.

(a) Defectos y no estequiometría

Punto clave: La no estequiometría del $Fe_{1-x}O$ surge a partir de la creación de vacancias en los sitios octaédricos del Fe^{2+}, con cada vacancia compensada en carga por medio de la conversión de dos iones Fe^{2+} a dos iones Fe^{3+}.

El origen de la no estequiometría en el FeO ha sido estudiado con más detalle que la mayoría de otros compuestos. De hecho, se observa que la estequiometría FeO no existe propiamente, sino que más bien se pueden obtener diversos compuestos deficientes en hierro, en el intervalo para $Fe_{1-x}O$ de $0.13 < x < 0.04$, al templar (enfriar muy rápidamente) óxido de hierro(II) desde altas temperaturas. El $Fe_{1-x}O$ es de hecho metaestable a temperatura ambiente, aunque se debe mencionar que si bien es inestable termodinámicamente respecto a su desproporción en hierro metálico y Fe_3O_4, no se convierte en estos productos por razones cinéticas. El consenso general es que la estructura del $Fe_{1-x}O$ se deriva de la estructura tipo de sal gema de FeO por *la presencia de vacancias en los sitios octaédricos de* Fe^{2+}, *y que cada vacancia se compensa en* carga por medio de la conversión de dos iones Fe^{2+} adyacentes a dos iones Fe^{3+}. La relativa facilidad en la oxidación de Fe(II) a Fe(III) se relaciona con el amplio intervalo de composiciones del $Fe_{1-x}O$. A altas temperaturas, los iones intersticiales de Fe^{3+} se asocian con las vacancias de Fe^{2+} para formar clusters distribuidos a lo largo de la estructura (figura 23.17).

En los otros monóxidos metálicos 3*d* parecen presentarse defectos similares y la formación de clusters de defectos, con la posible excepción del NiO. El intervalo de no estequiometría en el $Ni_{1-x}O$ es extremadamente estrecho, aunque la conductividad y la rapidez de la difusión atómica varían con la presión parcial del oxígeno de una manera que sugiere la presencia de defectos puntuales aislados. Tanto el CoO como el NiO se presentan en un estado deficiente en el metal, aunque su intervalo de composiciones tampoco es otra vez tan amplio como el del FeO. Como se indica a partir de los potenciales estándar en solución acuosa, el Fe(II) se oxida más fácilmente que el Co(II) o el Ni(II); esta química redox de soluciones correlaciona muy bien con el intervalo de deficiencia de oxígeno mucho menor en el NiO y el CoO. El óxido de cromo(II), al igual que el FeO, se desproporciona espontáneamente:

$$3\ Cr(II)O(s) \rightarrow Cr(III)_2O_3(s) + Cr(0)(s)$$

Sin embargo, el material puede estabilizarse por cristalización en una matriz de óxido de cobre(II). Tanto el CrO como el TiO tienen estructuras que muestran altos niveles de defectos tanto en posiciones catiónicas como aniónicas, formando estequiometrías ricas o deficientes en el metal ($Ti_{1-x}O$ y TiO_{1-x}); de hecho, el TiO tiene una gran cantidad de vacancias, en cantidades iguales tanto de redes catiónicas como iónicas, en vez de la esperada estructura perfecta, libre de defectos. Adviértase, finalmente, que las desviaciones significativas de la estequiometría MO para los óxidos metálicos del grupo 2, como el CaO, están fuera de toda posibilidad, debido a que para estos elementos no es posible alcanzar químicamente el estado de oxidación de M^{3+}.

(b) Propiedades electrónicas y magnéticas

Puntos clave: Los monóxidos metálicos 3*d* MnO, FeO, CoO y NiO son semiconductores, mientras que el TiO y VO son conductores metálicos.

Los monóxidos metálicos 3*d* MnO, $Fe_{1-x}O$, CoO y NiO tienen conductividades eléctricas bajas que se incrementan con la temperatura (y que corresponde al comportamiento de semiconductor) o tienen brechas de banda tan grandes que son aislantes. La migración electrónica o de huecos en estos semiconductores de óxido se atribuye a un mecanismo de "saltos". En este modelo, el hueco o electrón salta de un sitio atómico metálico localizado al siguiente. Cuando se ubica sobre un nuevo sitio, provoca que los iones que lo rodean ajusten sus posiciones, con lo cual el electrón o hueco queda atrapado temporalmente en el pozo de potencial generado por esta polarización atómica. El electrón reside en su nueva posición hasta que se activa térmicamente para migrar a otro lugar cercano. Otro aspecto de este mecanismo de saltos de la carga es que el electrón o hueco tiende a asociarse con defectos locales, de manera que la energía de activación para el transporte de la carga también puede incluir la energía asociada para liberar al hueco de su posición próxima a un defecto.

El mecanismo de saltos contrasta con el modelo de banda para la semiconductividad explicada en la sección 3.15, donde los electrones de valencia y conducción ocupan orbitales que se extienden a través de todo el cristal. La diferencia surge a partir de los menos difusos orbitales *d* de los monóxidos de los metales 3*d* que se ubican de la parte central hacia la derecha del bloque, que son demasiado compactos como para formar las amplias bandas necesarias para la conducción

metálica. Ya se ha mencionado que cuando al NiO se le dopa con Li_2O en una atmósfera de O_2 se obtiene una solución sólida de $Li_x(Ni^{2+})_{1-2x}(Ni^{3+})_xO$ que tiene una conductividad muy elevada, por razones similares al incremento en conductividad del silicio cuando se le dopa con boro. El pronunciado aumento en conductividad eléctrica al elevar la temperatura que es característico de los semiconductores de óxido metálico se utiliza en *termistores* para medir la temperatura.

En contraste con la semiconductividad de los monóxidos del centro y hacia la derecha de las series 3*d*, el TiO y el VO tienen altas conductividades electrónicas que decrecen al incrementarse la temperatura. Esta conductividad metálica persiste sobre un amplio intervalo de composición desde el $Ti_{1-x}O$, que es muy rico en oxígeno, al TiO_{1-x}, que es rico en el metal. En dichos compuestos se forma una banda de conducción por medio del traslapo de los orbitales t_{2g} de iones metálicos ubicados en sitios octaédricos vecinos orientados entre sí (figura 23.18). La extensión radial de los orbitales *d* de estos elementos tempranos del bloque *d* es mayor que para los elementos tardíos del periodo, y a partir de su traslapo se forma esta banda (figura 23.19), la cual sólo se llena parcialmente. La amplia gama de composiciones de estos monóxidos también parece estar asociada con la deslocalización electrónica: la banda de conducción sirve como una fuente rápidamente accesible y como recipiente de electrones que puede compensar fácilmente la formación de vacancias.

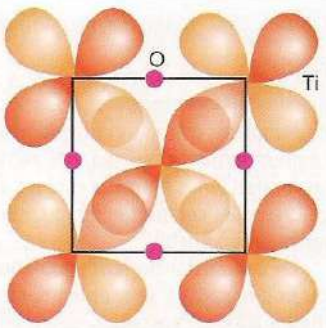


Figura 23.18 Traslapo de los orbitales d_{zx} en el TiO para dar una banda t_{2g}.

Además de tener propiedades electrónicas que son resultado de las interacciones entre los electrones de los orbitales *d*, los monóxidos de los metales de transición tienen comportamientos magnéticos que derivan de la interacción cooperativa de los momentos magnéticos atómicos individuales. Estos efectos magnéticos cooperativos y las propiedades magnéticas resultantes de los óxidos MO, con M = Mn, Fe, Co, Ni, se discuten con más detalle en el cuadro 23.2.

23.8 Óxidos superiores y óxidos complejos

Los óxidos metálicos binarios que no tienen una relación metal:oxígeno 1:1 se conocen como **óxidos superiores**. Los compuestos que contienen iones de más de un metal usualmente se conocen como **óxidos complejos** e incluyen compuestos que contienen tres elementos (por ejemplo, $LaFeO_3$) y cuatro o más elementos (por ejemplo, $YBa_2Cu_3O_7$). En esta sección se describen las estructuras y propiedades de algunos de los óxidos complejos y superiores más importantes.

(a) Estructura de corindón M_2O_3

Punto clave: La estructura de corindón es adoptada por muchos óxidos de estequiometría M_2O_3, incluido el óxido de aluminio dopado con cromio (rubí).

El óxido de aluminio α (el mineral corindón) adopta una estructura que puede modelarse como un arreglo hexagonal compacto de iones O^{2-} con los cationes ocupando dos terceras partes de los huecos octaédricos (figura 23.20). Los óxidos de titanio, vanadio, cromo, rodio, hierro y galio en sus estados de oxidación +3 también adoptan la estructura de corindón. Dos de estos óxidos, el Ti_2O_3 y el V_2O_3, exhiben transiciones metálicas a semiconductoras por debajo de los 410 y los 150 K, respectivamente (figura 23.21). En el V_2O_3, la transición está acompañada de un ordenamiento antiferromagnético de los espines. Los dos aislantes Cr_2O_3 y FeT_2O_3 también muestran ordenamiento antiferromagnético.

Otro aspecto interesante de los compuestos M_2O_3 es la formación de soluciones sólidas de Cr_2O_3 verde oscuro y Al_2O_3 incoloro para formar el rubí rojo brillante. Como se destacó en la sección 19.1, este desplazamiento en las transiciones del campo de los ligantes del Cr^{3+} surge de la compresión de los iones O^{2-} alrededor del Cr^{3+} en la estructura huésped de Al_2O_3 (en el Al_2O_3, $a = 475$ pm y $c = 1\,300$ pm; en el Cr_2O_3, las constantes reticulares son 493 pm y 1 356 pm, respectivamente). La compresión desplaza la absorción hacia el azul cuando el campo de los ligantes se incrementa, y así el sólido aparece de color rojo en la luz blanca. En ocasiones, la respuesta del espectro de absorción (y fluorescencia) de los iones Cr^{3+} a la compresión se utiliza para medir la presión en experimentos a alta presión. En esta aplicación, un pequeño cristal de rubí en un segmento de la muestra se valora mediante un haz de luz visible, y su desplazamiento en el espectro de fluorescencia es un indicativo de la presión dentro de la celda.

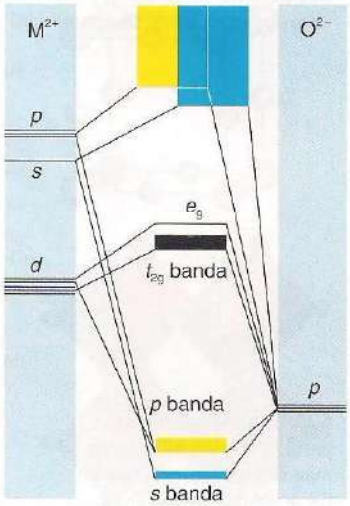


Figura 23.19 Diagrama de nivel energético de orbitales moleculares para monóxidos de metales *d* tempranos. Las bandas *s* y *p* están llenas, en tanto que la banda t_{2g} sólo se llena parcialmente y genera la posibilidad de que haya conducción metálica.

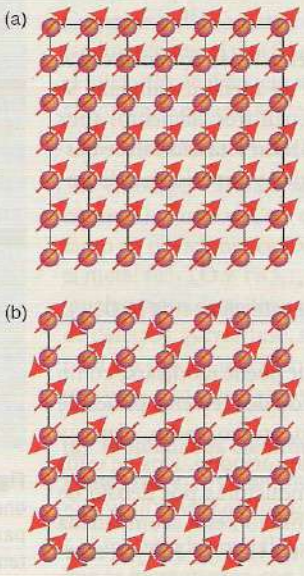
(b) Trióxido de renio

Punto clave: La estructura del trióxido de renio puede construirse a partir de octaedros de ReO_6 que comparten todos los vértices en tres dimensiones.

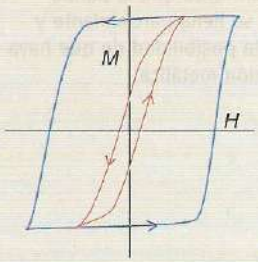
Cuadro 23.2 Magnetismo cooperativo

Las propiedades diamagnéticas y paramagnéticas de los compuestos fueron explicadas en la sección 19.1 y son características de complejos o átomos individuales. En contraste, las propiedades como el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo dependen de las interacciones entre los espines electrónicos de muchos átomos y surgen del comportamiento cooperativo de muchas celdas unitarias en un cristal.

En una sustancia **ferromagnética**, los espines de los diversos centros metálicos se acoplan dentro de un alineamiento paralelo (figura B23.2a) sostenido sobre miles de átomos en un dominio magnético. El momento magnético neto puede ser muy grande debido a que los momentos magnéticos de los espines individuales se incrementan unos a otros. Además, una vez establecido y si la temperatura se mantiene por debajo de la **temperatura de Curie** (T_C), la magnetización persistirá dado que los espines se inmovilizan unos a otros. El ferromagnetismo es exhibido por materiales que contienen electrones desapareados en orbitales *d* o *f* que se acoplan con electrones desapareados en orbitales similares sobre átomos vecinos. La característica clave es que esta interacción es lo suficientemente fuerte como para alinear espines pero no tanto como para formar enlaces covalentes, en cuyo caso los electrones se aparearían.



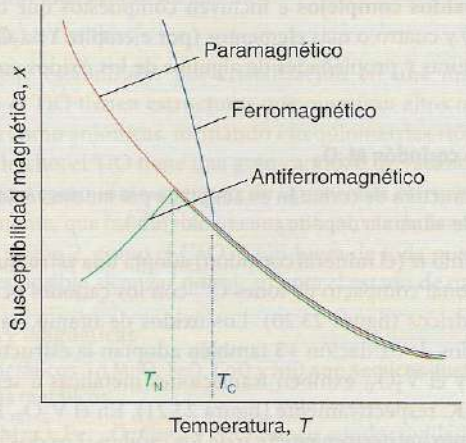
C23.2 (a) Alineamiento paralelo de los momentos magnéticos individuales en un material ferromagnético, y (b) arreglo antiparalelo de momentos magnéticos individuales en un material antiferromagnético.



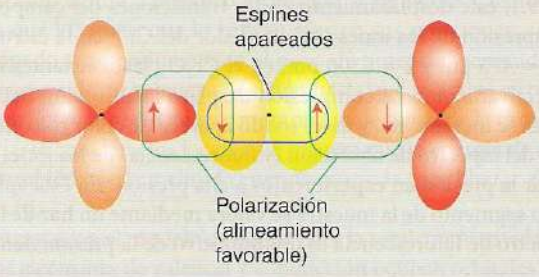
C23.3 Curvas de magnetización para materiales ferromagnéticos. Se obtiene un ciclo de histéresis porque la magnetización de la muestra a medida que se incrementa el campo (→) no presenta los mismos valores (la misma "trayectoria") al disminuir la intensidad de este último (←). Línea azul: ferroimán duro; línea roja: ferroimán blando.

La magnetización, *M*, de un ferroimán no es proporcional a la intensidad del campo aplicado *H*. En su lugar, se observa un ciclo de histéresis (figura B23.3). Para **ferroimanes duros**, el ciclo es amplio y *M* grande cuando el campo aplicado se reduce a cero. Los ferroimanes duros se utilizan para imanes permanentes. Un **ferroimán blando** tiene un ciclo de histéresis más estrecho y, por tanto, responde mucho mejor al campo aplicado. Los ferroimanes blandos se utilizan en transformadores, donde deben responder a un campo que oscila rápidamente.

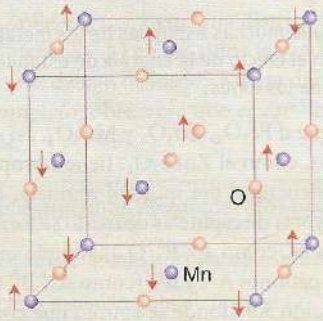
En una sustancia **antiferromagnética**, los espines vecinos permanecen en un alineamiento antiparalelo (figura B23.2b) y la muestra tiene un momento magnético bajo. El antiferromagnetismo se observa usualmente cuando un material paramagnético se enfría a una temperatura baja y es detectado por un decremento en la susceptibilidad magnética al disminuir la temperatura (figura B23.4). La temperatura crítica para el desarrollo del antiferromagnetismo se denomina **temperatura de Néel**, T_N. El acoplamiento de espines responsable del antiferromagnetismo aparece generalmente con la intervención de ligantes por medio de un mecanismo denominado **superintercambio**. Como se indica en la figura B23.5, el espín de un átomo metálico induce una pequeña polarización del espín en un orbital ocupado de un ligante, y esta polarización del espín da lugar a un alineamiento antiparalelo del espín sobre el átomo metálico adyacente. Muchos compuestos exhiben comportamiento antiferromagnético en un intervalo de temperaturas apropiado; por ejemplo: el MnO es antiferromag-



C23.4 Dependencia de la temperatura de las susceptibilidades de las sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas.



C23.5 Acoplamiento antiferromagnético entre dos centros metálicos generado por la polarización del espín de un ligante puente.



C23.6 Arreglo de espines electrónicos de los iones Mn^{2+} (en azul) en el estado antiferromagnético del MnO.

nético por debajo de los 122 K y el Cr_2O_3 lo es por debajo de los 310 K. La estructura magnética global del MnO y de los otros monóxidos metálicos de la serie 3*d* se muestran en la figura B23.6. Las temperaturas de Néel (entre paréntesis) de la serie de óxidos metálicos *d* MnO (122 K), FeO (198 K), CoO (271 K) y NiO (523 K) reflejan la fortaleza de las interacciones de superintercambio de espín a lo largo de las direcciones M—O—M. Al decrecer el tamaño del ion M^{2+} de Mn a Ni, el mecanismo de superintercambio se vuelve más fuerte debido al mayor traslapo orbital metal-oxígeno, incrementándose entonces T_N. El acoplamiento de los espines a través de la intervención de los ligantes se observa a menudo en complejos moleculares que contienen dos iones metálicos puenteados por ligantes, pero es más débil comparada con una unión iónica de óxido simple entre sitios metálicos, y así las temperaturas de ordenamiento para dichos complejos moleculares serán mucho menores, típicamente por debajo de los 100 K.

En un tercer tipo de interacción magnética colectiva, el **ferrimagnetismo**, se observa un ordenamiento magnético neto por debajo de la temperatura de Curie; sin embargo, los ferriimanes difieren de los ferroimanes en que se encuentran presentes iones con diferentes momentos locales. Estos iones se ordenan con espines opuestos, como en el antiferromagnetismo, pero, debido a la diferente magnitud de los momentos de espín individuales, existe una cancelación incompleta y la muestra tiene un momento neto global. Al igual que en el antiferromagnetismo, estas interacciones son transmitidas generalmente por el ligante.

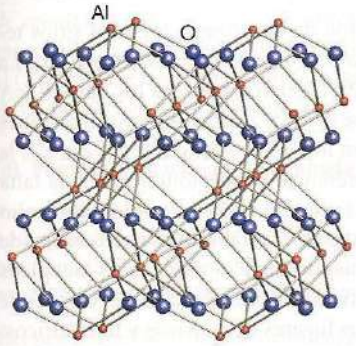


Figura 23.20 Estructura de corindón, como la adopta el Al_2O_3, en la que los cationes (en rojo) ocupan dos terceras partes de los huecos octaédricos entre las capas de iones de óxido (en azul) empacados de manera compacta.

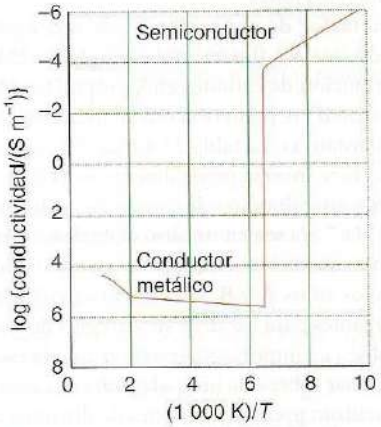


Figura 23.21 Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica del V_2O_3 que muestra la transición de metal a semiconductor.

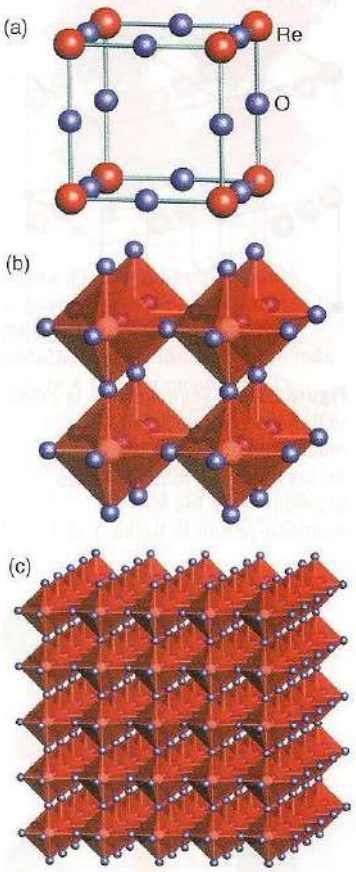


Figura 23.22 Estructura tipo ReO_3 mostrada como: (a) celda unitaria, (b) octaedros de ReO_6 que forman la celda unitaria y (c) arreglo tridimensional extendido formado a partir de octaedros de ReO_6 unidos en sus vértices.

Los materiales que adoptan la estructura de trióxido de renio son relativamente raros, y esto se debe en parte al requisito de estado de oxidación M(VI) cuando M se halla en combinación con el oxígeno. El óxido de renio(VI) mismo, ReO_3, y una forma de UO_3 (δ-UO_3) tienen este tipo de estructura; el WO_3 existe en una versión ligeramente distorsionada de él. El tipo estructural es muy simple y consiste en una celda unitaria cúbica con átomos de Re en sus vértices y átomos de O al centro de cada arista (figura 23.22). Alternativamente, la estructura puede visualizarse como octaedros de ReO_6 que comparten todos los vértices. En el WO_3, los octaedros WO_6 se encuentran ligeramente distorsionados e inclinados entre sí, de modo que el ángulo de enlace W—O—W no es de 180°. La estructura del trióxido de renio se encuentra también muy relacionada con la estructura de la perovsquita (sección 3.9), en la que el catión de tipo A ha sido suprimido de la celda unitaria.

El trióxido de renio es un sólido lustroso brillante rojo, cuya conductividad eléctrica a temperatura ambiente es similar a la del cobre metálico. La estructura de bandas para este compuesto contiene una banda derivada de los orbitales t_{2g} del renio y de los orbitales O2*p* (figura 23.23). Esta banda puede contener hasta seis electrones por átomo de Re, pero sólo se encuentra parcialmente llena debido a la configuración d^1 del Re^{6+}, produciéndose de esta manera las propiedades metálicas observadas.

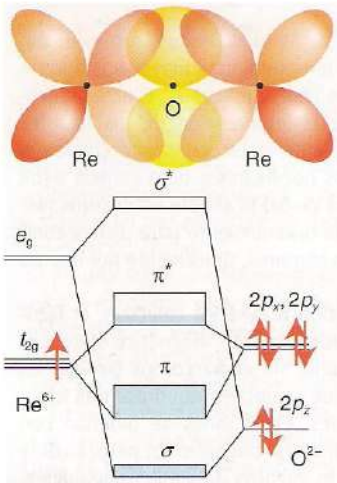


Figura 23.23 Estructura de bandas del ReO_3.

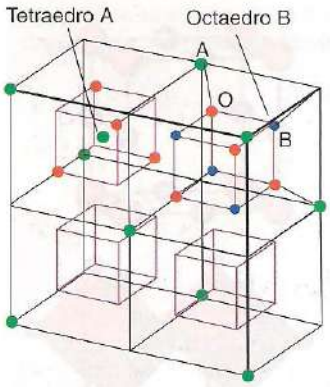


Figura 23.24 Segmento de la celda unitaria de espinela (AB_2O_4) que muestra el ambiente tetraédrico de los iones A y los ambientes octaédricos de los iones B. (Compárese con la figura 3.40.)

(c) Espinelas

Punto clave: La observación de que muchas espinelas de los metales *d* no tienen la estructura de espinela normal se relaciona con el efecto de la energía de estabilización de los campos ligantes en las preferencias de localización de los iones.

Los óxidos superiores del bloque *d* Fe_3O_4, Co_3O_4 y Mn_3O_4, así como muchos compuestos relacionados de metales mezclados, como el $ZnFe_2O_4$, tienen propiedades magnéticas muy útiles. Todos ellos adoptan el tipo estructural del mineral espinela, $MgAl_2O_4$, y se les puede dar la fórmula general AB_2O_4. La mayoría de espinelas de óxido se forman mediante una combinación de los cationes A^{2+} y B^{3+} (esto es, como $A^{2+}B_2^{3+}O_4$), aunque existe una serie de espinelas que pueden ser formuladas con los cationes A^{4+} y B^{2+} (como $A^{4+}B_2^{2-}O_4$). La estructura de espinela se describió brevemente en la sección 3.9, donde se apuntó que consiste en un arreglo fcc de iones O^{2-} en el que los iones A residen en un octavo de los huecos tetraédricos y los iones B ocupan la mitad de los huecos octaédricos (figura 23.24); esta estructura se denota comúnmente como $A[B_2]O_4$, en la cual el tipo de átomo en el corchete representa el que ocupa los lugares octaédricos. En la estructura de espinela inversa, la distribución catiónica es $B[AB]O_4$, con el catión más abundante del tipo B distribuido sobre ambas geometrías de coordinación. Los cálculos de entalpía reticular basados en un modelo iónico simple indican que, para A^{2+} y B^{3+}, la estructura de espinela normal, $A[B_2]O_4$, debería ser la más estable. La observación de que muchas espinelas de los metales *d* no cumplen con esta expectativa se ha adscrito al efecto de las energías de estabilización del campo de los ligantes, explicando con ello las preferencias que por los sitios exhiben los iones.

El **factor de ocupación**, λ, de una espinela es la fracción de los átomos B en los sitios tetraédricos: $\lambda = 0$ para una espinela normal y $\lambda = 0.5$ para una espinela inversa, $B[AB]O_4$. La distribución de cationes en las espinelas (A^{2+}, B^{3+}) (tabla 23.4) ilustra que para los iones B y A que sean d^0 se prefiere la estructura normal ($\lambda = 0$) como se predice a partir de consideraciones electrostáticas. La tabla 23.4 muestra que, cuando A^{2+} es un ion d^6, d^7, d^8 o d^9 y B^{3+} es Fe^{3+}, la estructura inversa generalmente es la favorecida. Esta preferencia puede adjudicarse a la falta de una estabilización de campo de los ligantes (sección 19.1 y figura 19.9) para el ion d^5 de alto espín Fe^{3+}, ya sea en un sitio octaédrico o en uno tetraédrico, y a la estabilización del campo de ligantes en los otros iones d^n en el sitio octaédrico. Para otras combinaciones de iones metálicos *d* en los sitios A y B, se necesita calcular las energías relativas de estabilización del campo de los ligantes para los diversos arreglos de los dos iones en los lugares octaédricos y tetraédricos. También es importante observar que la estabilización del campo de los ligantes simple parece funcionar sobre esta limitada gama de cationes. Es necesario un análisis más detallado cuando se encuentran presentes cationes de distintos radios o cuando los iones que se encuentran presentes no adoptan la configuración de alto espín típica de la mayoría de los metales en espinelas (por ejemplo, Co^{3+} en Co_3O_4, que es un d^6 de bajo espín). Adicionalmente, dado que λ suele depender de la temperatura, se debe tener cuidado en la síntesis de una espinela con una distribución específica de cationes, dado que el templado o enfriamiento lento de una muestra a partir de una temperatura de reacción alta puede producir distribuciones catiónicas muy diferentes.

Las espinelas inversas de fórmula AFe_2O_4 se clasifican en ocasiones como **ferritas** (el término ferrita también se utiliza en diferentes circunstancias para otros óxidos de hierro). Cuando $RT > J$, donde J es la energía de interacción de los espines sobre diferentes iones, las ferritas son paramagnéticas; sin embargo, cuando $RT < J$, una ferrita puede ser ferrimagnética o antiferro-

Tabla 23.4 Factor de ocupación λ para algunas espinelas*

	A	Mg^{2+}	Mn^{+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
B		d^0	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Al^{3+}	d^0	0	0	0	0	0.38	0	
Cr^{3+}	d^3	0	0	0	0	0	0	0
Mn^{3+}	d^4	0						0
Fe^{3+}	d^5	0.45	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0
Co^{3+}	d^6					0		0

* $\lambda = 0$ corresponde a una espinela normal y $\lambda = 0.5$ a una espinela inversa.

magnética (cuadro 23.2). El alineamiento antiparalelo de los espines, característico del antiferromagnetismo se ilustra con el $ZnFe_2O_4$, que tiene una distribución catiónica de $Fe[ZnFe]O_4$. En este compuesto, los iones Fe^{3+} (con $S = \frac{5}{2}$) en los sitios tetraédricos y octaédricos están acoplados antiferromagnéticamente por debajo de los 9.5 K para dar un momento magnético neto cercano al cero para el sólido completo; obsérvese que el Zn^{2+} como ion d^{10} no contribuye al momento magnético del material.

Ejemplo 23.5 Predicción de las estructuras de compuestos tipo espinela

¿Es más probable que el $MnCr_2O_4$ tenga una estructura de espinela normal o inversa?

Respuesta Se espera una estructura espinela normal, pues el Cr^{3+} tiene una energía de estabilización de campo de los ligantes en los sitios octaédricos, mientras que el d_5 Mn^{2+} no. La tabla 23.4 muestra que esta predicción se verifica experimentalmente.

Autoevaluación 23.5 La tabla 23.4 indica que el $FeCr_2O_4$ es una espinela normal. Explique esta observación.

El $CoAl_2O_4$ se encuentra entre las espinelas normales de la tabla 23.4 con $\lambda = 10$ y, por tanto, tiene los iones Co en las posiciones tetraédricas. El color del $CoAl_2O_4$ (azul intenso) es el esperado para el Co^{2+} tetraédrico, y esta propiedad, junto con la facilidad de su síntesis y la estabilidad de la estructura espinela, ha llevado a que se utilice al aluminato de cobalto (*azul de cobalto*) como pigmento. Se utilizan también como pigmentos otras espinelas de metales *d* mezcladas que exhiben colores intensos, por ejemplo el $CoCr_2O_4$ (verde), el $CuCr_2O_4$ (negro) y el (Zn, Fe) Fe_2O_4 (naranja/café), en aplicaciones que incluyen la coloración de ciertos materiales de construcción, como el concreto.

(d) Perovsquitas y fases relacionadas

Puntos clave: Las perovsquitas tienen la fórmula general ABX_3, en la que el hueco de coordinación 12 de una estructura BX_3 tipo ReO_3 está ocupada por un ion A de considerable tamaño; la perovsquita titanato de bario, $BaTiO_3$, muestra propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas asociadas a los desplazamientos cooperativos de los iones.

Las perovsquitas tienen la fórmula general ABX_3, en la que el hueco de coordinación 12 del BX_3 (como en el ReO_3) está ocupado por un ion A grande (figura 23.25; una vista diferente de esta estructura aparece en la figura 3.38). La mayoría de las veces, el ion X es un O^{2-} o un F^- (como en el $NaFeF_3$), aunque también se pueden sintetizar perovsquitas con contenido de nitruros o hidruros, como el $LiSrH_3$. La misma perovsquita recibe su nombre del $CaTiO_3$, óxido mineral que se forma de manera natural, y la mayor clase de perovsquitas son aquellas en las que el anión es un óxido. Este espectro de perovsquitas se amplía al observar que las soluciones sólidas y la no estequiometría también son características comunes de la estructura tipo perovsquita, como en el $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ y el $SrFeO_{3-y}$. Algunos materiales ricos en metales adoptan la estructura perovsquita con la distribución normal de cationes y aniones parcialmente invertida, como por ejemplo el $SnNCo_3$.

Se observa usualmente que la estructura tipo perovsquita se encuentra distorsionada de tal forma que la celda unitaria no es centrosimétrica, y el cristal desarrolla una polarización eléctrica permanente global como resultado de los desplazamientos iónicos. Algunos cristales polares son **ferroeléctricos** en el sentido de que recuerdan a los ferroimanes, pero en vez de que los espines electrónicos estén alineados sobre una región del cristal, las que se encuentran alineadas son las polarizaciones eléctricas de muchas celdas unitarias. Como resultado, la permitividad relativa, que refleja la polaridad de un compuesto, a menudo excede 1×10^3 para un material ferroeléctrico y puede alcanzar valores tan altos como 1.5×10^4; para efectos comparativos, la permitividad relativa del agua líquida es de alrededor de 80 a temperatura ambiente. El titanato de bario, $BaTiO_3$, es el ejemplo más ampliamente estudiado de tales materiales. A altas temperaturas, por arriba de los 120° C, este compuesto tiene una estructura de perovsquita cúbica perfecta. A temperatura ambiente, adopta una celda unitaria tetragonal de menor simetría en la que los diferentes iones pueden considerarse como desplazados de sus lugares normales de la forma de alta simetría (figura 23.26). Este desplazamiento se traduce en una polarización espontánea del material; la aplicación y la posterior supresión de un campo eléctrico da como

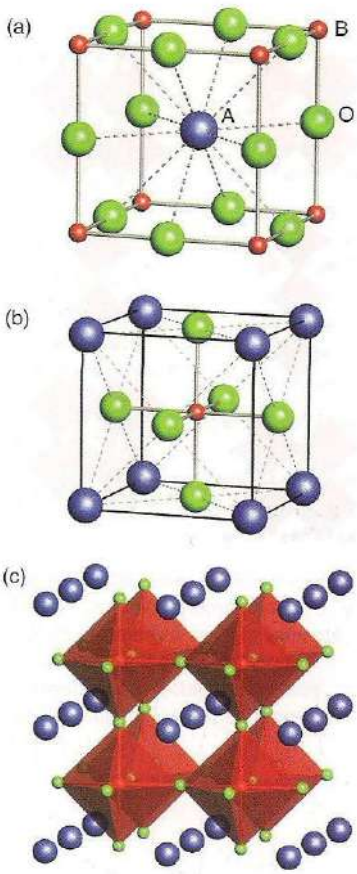


Figura 23.25 Perspectivas de la estructura de la perovsquita (ABO_3): (a) destacando la dodecacoordinación del catión más grande A (azul) y mostrando la relación con la estructura tipo ReO_3 de la figura 23.22b, (b) resaltando la coordinación octaédrica del catión B y (c) una representación poliédrica en la que se acentúan los octaedros BO_6.

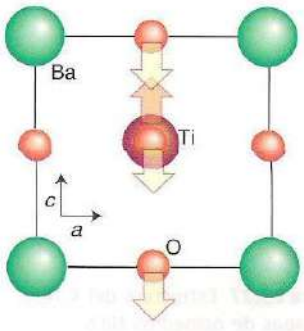


Figura 23.26 Estructura tetragonal del $BaTiO_3$ que muestra los desplazamientos locales de los iones que conducen al comportamiento ferroeléctrico de este material.

resultado un material que está polarizado en una dirección particular. La temperatura por debajo de la cual puede ocurrir esta polarización espontánea se conoce como **temperatura de Curie**, denotada como T_C, y es de 120° C para el $BaTiO_3$. La alta permitividad relativa del titanato de bario (cerca de 100 veces la del agua) lleva a su uso en capacitores, en los que su presencia permite que se almacene carga hasta 1 000 veces más en comparación con un capacitor simple con aire entre las placas. La introducción de dopantes dentro de la estructura del titanato de bario, formando soluciones sólidas, permite refinar varias de las propiedades del compuesto. Por ejemplo, el reemplazo de Ba por Sr o de Ti por Zr causa un descenso brusco de T_C.

Otra característica de muchos cristales —incluidas varias perovsquitas, que carecen de un centro de simetría— es la **piezoelectricidad**, que es la habilidad para generar un campo eléctrico cuando el cristal se encuentra sometido a esfuerzos o para cambiar de dimensiones cuando se aplica un campo eléctrico. Los materiales piezoeléctricos se utilizan para diversas aplicaciones, como transductores de presión, ultramicromanipuladores (en los que pueden controlarse movimientos muy pequeños), detectores de sonido y como soporte de probetas en microscopia de barrido por tunelaje. Algunos ejemplos importantes son $BaTiO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ y $KTaO_3$.

Aunque se requiere una estructura no centrosimétrica para el comportamiento piezoeléctrico y para el ferroeléctrico, los dos fenómenos no aparecen necesariamente en el mismo cristal. Por ejemplo, el cuarzo es piezoeléctrico pero no ferroeléctrico. El cuarzo se utiliza ampliamente para controlar la rapidez de los relojes de microprocesadores y de los relojes en general, debido a que un trocito delgado oscila a una frecuencia específica para producir un pequeño campo eléctrico oscilatorio. Esta frecuencia es muy poco sensible a la temperatura.

Otra estructura prototípica, la del tetrafluoroniquelato(II) de potasio, K_2NiF_4 (figura 23.27), se relaciona con la perovsquita. Así, se puede considerar que este compuesto contiene láminas individuales de estructura tipo perovsquita que comparten los cuatro átomos de F de los octaedros dentro de la capa y que tienen átomos de flúor terminales por encima y por debajo de ésta. Estas capas están desplazadas una respecto a otra y se separan por iones potasio (los cuales se encuentran nonacoordinados, a ocho átomos de F de una capa y a un átomo de F terminal de la siguiente).

Se ha retomado la investigación de los compuestos con la estructura del K_2NiF_4 debido a que algunos superconductores de alta temperatura, como el $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, cristalizan en esta estructura. Debido a su importancia para la superconductividad, los compuestos con la estructura K_2NiF_4 también dan la oportunidad de investigar los dominios magnéticos bidimensionales, debido a que el acoplamiento entre los espines electrónicos es mucho más fuerte dentro de las capas de los octaedros unidos que entre estas capas.

La estructura del K_2NiF_4 se ha planteado como la derivación de una capa sencilla de una estructura tipo perovsquita, y son posibles otras estructuras relacionadas en las que dos o más capas perovsquita se han desplazado horizontalmente entre sí. Las estructuras con K_2NiF_4 por un lado (una única capa perovsquita) y la perovskita misma por el otro (un número infinito de tales capas) se conocen como **fases de Ruddlesden-Popper** e incluyen al $Sr_3Fe_2O_7$ con capas dobles, y al $Ca_4Mn_3O_{10}$, con capas triples (figura 23.28).

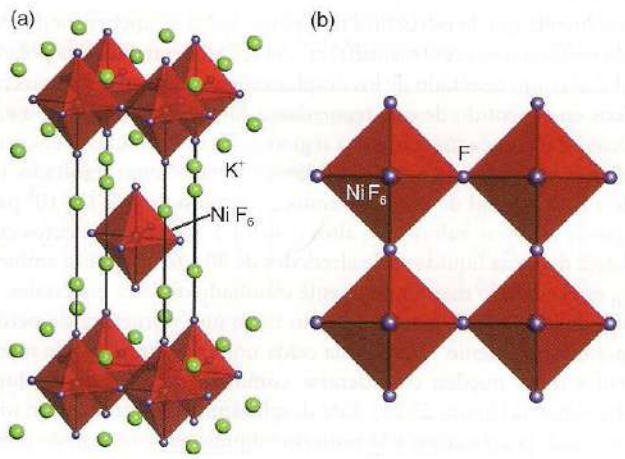


Figura 23.27 Estructura del K_2NiF_4. (a) Capas de octaedros NiF6 desplazadas y entremezcladas con iones potasio, y (b) vista de una capa de composición NiF_4 que muestra los octaedros que comparten vértices en los que se ubica un átomo de F (azul).

Tabla 23.5 Algunos materiales que exhiben superconductividad por debajo de la temperatura crítica, T_c

Elemento	T_c/K	Compuesto	T_c/K
Zn	0.88	Nb_3Ge	23.2
Cd	0.56	Nb_3Sn	18.0
Hg	4.15	$LiTi_3O_4$	13
Pb	7.19	$K_{0.4}Na_{0.6}BiO_3$	29.8
Nb	9.50	$YBa_2Cu_3O_{10}$	93
		$Tl_2Ba_3Ca_3Cu_4O_{12}$	134
		MgB_2	40
		K_3C_{60}	39

(e) Superconductores a alta temperatura

Punto clave: Los superconductores de cobre de alta temperatura tienen estructuras relacionadas con la perovsquita.

La versatilidad de las perovsquitas se extiende a la superconductividad, dado que la mayoría de los superconductores de alta temperatura reportados hacia 1986 pueden verse como variantes de la estructura de la perovsquita. Los superconductores tienen dos características que resaltan. Por debajo de una temperatura crítica T_c (diferente de la T_C, la temperatura de Curie), entran al estado superconductor y tienen resistencia eléctrica nula. En este estado de superconducción presentan también el **efecto Meissner**, que es la exclusión de un campo magnético.

Después de descubrir en 1911 que el mercurio es un superconductor por debajo de los 4.2 K, los físicos y los químicos realizaron progresos lentos pero constantes en el descubrimiento de superconductores con valores más altos de T_c, con un progreso de unos 3 K por década. Después de 75 años, la T_c había alcanzado los 23 K con el Nb_3Ge. La mayoría de estos materiales superconductores eran aleaciones metálicas, aunque se ha encontrado superconductividad en algunos óxidos y sulfuros (tabla 23.5); por ejemplo, el diboruro de magnesio es superconductor por debajo de los 39 K (véase cuadro 12.3). En 1986 se descubrió el primer **superconductor de alta temperatura** (HTSC, por sus siglas en inglés). Hoy se conocen diversos materiales con T_c muy por encima de los 77 K, que es el punto de ebullición del nitrógeno, un refrigerante líquido relativamente económico, y en unos pocos años el T_c máximo se incrementó por un factor mayor a 5 hasta llegar a unos 134 K.

Se conocen dos tipos de superconductores. Los clasificados como **tipo I**, que muestran una pérdida abrupta de la superconductividad cuando un campo magnético aplicado excede un valor característico del material. Se conocen también los superconductores del **tipo II**, que incluyen materiales de alta temperatura y que muestran una pérdida gradual de superconductividad por encima de un campo crítico denotado por H_c.[4] La figura 23.29 muestra que existe cierto grado de periodicidad entre los elementos que exhiben superconductividad. Obsérvese en particular que los metales ferromagnéticos hierro, cobalto y níquel no muestran superconductividad; tampoco lo hacen los metales alcalinos ni los metales de acuñar, cobre, plata y oro. La superconductividad y el ferromagnetismo nunca coexisten en los metales simples, pero en algunos de los superconductores de óxido, el ferromagnetismo y la superconductividad parecen coexistir en diversas porciones de la estructura del mismo sólido.

El primer compuesto HTSC reportado fue el $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$ ($T_c = 35$ K), que es un miembro de la serie de soluciones sólidas $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, donde el Ba reemplaza una proporción de los sitios del La en el La_2CuO_4. Este material tiene la estructura tipo del K_2NiF_4 con capas de octaedros de CuO_6 que comparten aristas y que se encuentran separadas por cationes La^{3+} y Ba^{2+}, mostrando los octaedros un alargamiento axial por una distorsión de Jahn-Teller (sección 19.18). Se conoce también un compuesto similar en el que el Sr remplaza al Ba en esta estructura tipo: el $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ ($T_c = 38$ K).

Uno de los óxidos HTSC más ampliamente estudiado, el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 93$ K, informalmente denominado *123* debido a las proporciones de átomos metálicos en el compuesto, o

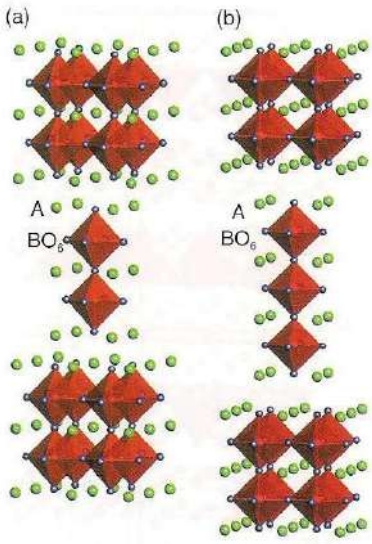


Figura 23.28 Fases de Ruddlesden-Popper con estequiometría $A_3B_2O_7$ y $A_4B_3O_{10}$ formadas, respectivamente, a partir de dos y tres capas de perovsquita de octaedros unidos de BO_6 separados por cationes del tipo A.

[4] Las fases Chevrel discutidas en la sección 23.12 tienen los valores de H_c más altos que se han observado.

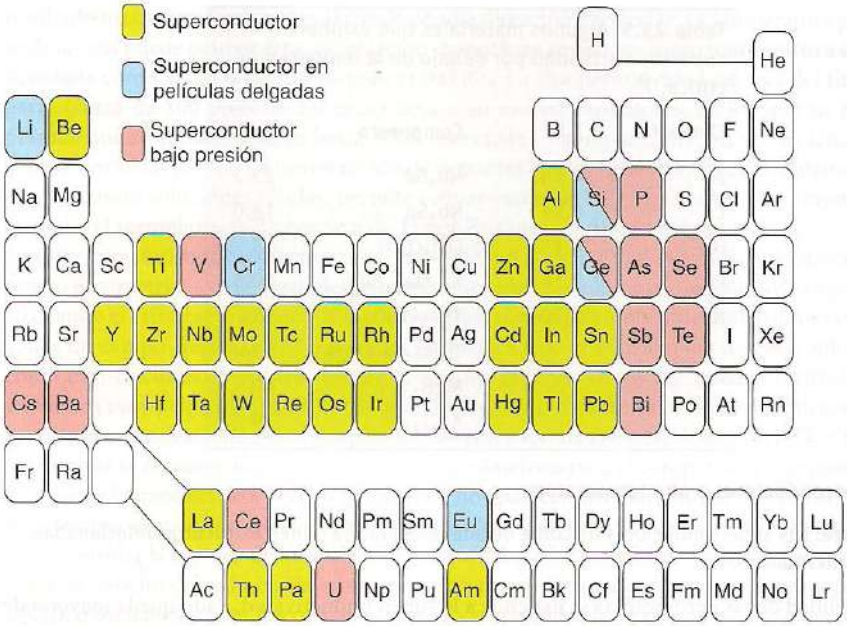


Figura 23.29 Elementos que muestran superconductividad bajo condiciones especificadas.

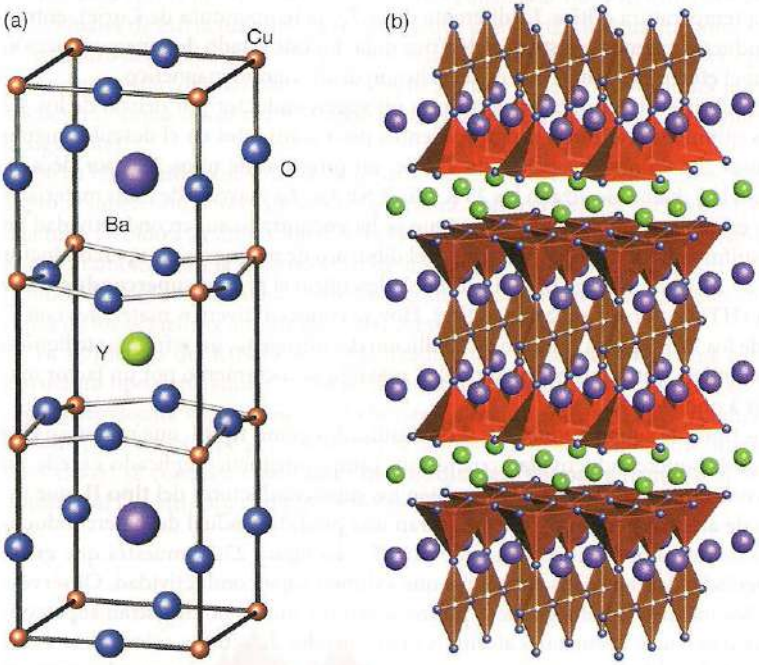


Figura 23.30 Estructura del superconductor $YBa_2Cu_3O_7$: (a) celda unitaria; (b) poliedros de oxígeno alrededor de los iones de cobre, que muestran las capas formadas por las pirámides cuadradas de CuO_5 unidas entre sí y las cadenas constituidas por las unidades de CuO_4 cuadradas planas conectadas a través de sus vértices.

también YBCO), tiene una estructura similar a la perovsquita pero con átomos de O faltantes. En términos de la estructura mostrada en la figura 23.30, las celdas unitarias de estequiometría $YBa_2Cu_3O_7$ están compuestas de tres cubos simples de perovsquita apilados verticalmente, con el Y y el Ba en las posiciones A de la perovsquita original y con átomos de Cu en las posiciones B. Sin embargo, a diferencia de una estructura de perovsquita verdadera, las posiciones B no están rodeadas por un octaedro de átomos de O: la estructura 123 tiene un gran número de sitios que normalmente estarían ocupados por el O, pero que de hecho están vacantes. Como resultado, algunos átomos de Cu tienen cinco átomos de O vecinos en un arreglo piramidal cuadrado y

otros tienen sólo cuatro, como unidades planas cuadradas de CuO_4. De manera similar, el Y y Ba en las posiciones A tienen un número de coordinación menor a 12. El $YBa_2Cu_3O_7$ pierde oxígeno fácilmente de algunos sitios de los CuO_4 planos cuadrados y forma el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($0 < x < 1$), si bien al incrementarse x por encima de 0.1, la temperatura crítica desciende con rapidez desde los 93 K. Típicamente, una muestra de material 123 hecha en el laboratorio y calentada bajo oxígeno puro a 450° C como etapa final de su preparación, tiene deficiencia de oxígeno con x cercano a 0.1.

Si se asignan los números de oxidación usuales (Y +3; Ba +2; O −2), el número de oxidación promedio del cobre resulta ser +2.33, de lo cual se infiere que el $YBa_2Cu_3O_7$ es un material con estados de oxidación mixtos que contiene Cu^{2+} y Cu^{3+}. Obsérvese que en el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ el material contiene formalmente algo de Cu^{3+} hasta que x se incrementa por encima de 0.5. Una visión alterna es que el número de electrones en el $YBa_2Cu_3O_7$ es tal que se encuentra presente una banda parcialmente llena: este punto de vista es compatible con su alta conductividad eléctrica y con el comportamiento metálico a temperatura ambiente de este óxido (sección 3.7). Si se considera que esta banda se ha construido a partir de orbitales Cu3*d*, entonces el llenado parcial es un resultado de los huecos en este nivel (correspondientes a Cu^{3+}); otra posible descripción es que la banda también involucra a orbitales O2*p*, sugiriendo que el material puede contener Cu^{2+} y O^-.

Las unidades planas cuadradas de CuO_4 en el $YBa_2Cu_3O_7$ se arreglan en cadenas y las unidades de CuO_5 se unen para formar láminas infinitas. La estequiometría de una lámina infinita de planos cuadrados de CuO_4 que comparten vértices es CuO_2. La adición de uno o dos átomos de O apicales en los casos donde las capas se construyen, respectivamente, a partir de pirámides de base cuadrada u octaedros unidos, mantiene la lámina CuO_2. Esta característica estructural también se observa en los demás superconductores de oxocuprato de alta temperatura. Se piensa que ésta es una componente significativa del mecanismo de superconducción.

La tabla 23.5 muestra algunos materiales HTSC, junto con otros materiales superconductores. Puede considerarse que todos estos materiales HTSC tienen al menos parte de su estructura derivada de la perovsquita, como una capa de poliedros unidos de CuO_n ($n = 4, 5, 6$) en una sección de dicho tipo estructural. Entre estas capas de cuprato (que pueden incluir hasta seis de dichas láminas de CuO_2 derivadas de la perovsquita) puede encontrarse una variedad de otras unidades estructurales simples que contienen metales de los bloques *p* y *s* en combinación con el oxígeno, como las estructuras de sal gema y fluorita. Así, se puede estimar que el $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ tiene tres capas de perovsquita basadas en Cu, O y Ca, separadas por capas dobles de una estructura de sal gema constituidas por Tl y O; los iones Ba se encuentran entre las capas de sal gema y perovsquita (figura 23.31).

La síntesis de superconductores de alta temperatura ha sido guiada por diversas consideraciones cualitativas, como el éxito demostrado por las estructuras laminares y por el cobre en estados de oxidación mixto en combinación con elementos pesados del bloque *p*. Consideraciones adicionales son los radios de los iones y su preferencia para ciertos ambientes de coordinación. Muchos de estos materiales se preparan simplemente al calentar una mezcla íntima de óxidos metálicos a 800-900° C en un crisol abierto de alúmina. Otros, como los óxidos de cobre complejos que contienen talio y mercurio, requieren reacciones que incluyen los óxidos volátiles y tóxicos de Tl_2O y HgO; en estos casos, las reacciones se desarrollan normalmente en tubos de plata u oro sellados.

Para usar los superconductores en instrumentos electrónicos se requieren películas delgadas. Su preparación es un área de investigación activa y una estrategia promisoria es la deposición química del vapor, mencionada en la sección 23.6. La estrategia general consiste en formar una película delgada por descomposición de un compuesto térmicamente inestable sobre un sustrato caliente de material sólido (figura 23.32). Los complejos metálicos de acetilacetonato fluorado (con ligantes como en el fod, **2**) se utilizan a veces debido a que son más volátiles que los complejos de acetilacetonato simples. Estos complejos, como en el $Cu(acac)_2$, $Y(dmpm)_3$ (dmpm siendo **3**), y $Ba(fod)_2$, son arrastrados en la cámara de reacción por medio de oxígeno gaseoso ligeramente húmedo. Cuando se controlan de manera adecuada las condiciones, esta mezcla gaseosa reacciona sobre el sustrato caliente para producir la película de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ deseada. Esta película puede ser amorfa y requiere calentamiento ulterior para formar un producto cristalino.

No existe a la fecha una explicación en la que haya consenso para la superconductividad de alta temperatura. Se cree que los pares de Cooper, a los que se les atribuye la superconductividad convencional, son importantes en los materiales de alta temperatura, pero el mecanismo para el apareamiento es motivo de un acalorado debate.

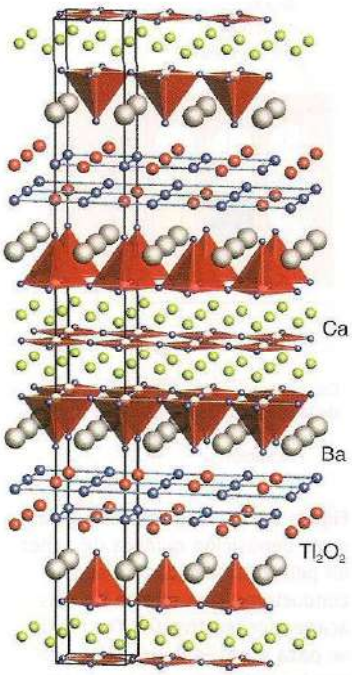
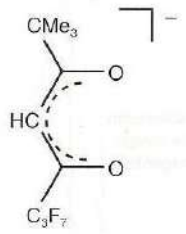
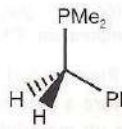


Figura 23.31 Estructura del $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ formada a partir de tres capas de perovsquita deficientes en oxígeno producida a partir de la unión de planos cuadrados de CuO_4 separados por Ca, ubicado en la posición catiónica tipo A. Las capas dobles de estequiometría Tl_2O_2 con arreglos de tipo sal gema de los átomos Tl y O se intercalan entre las capas múltiples de perovsquita.



2 fod



3 (Dimetilfosfino)metano

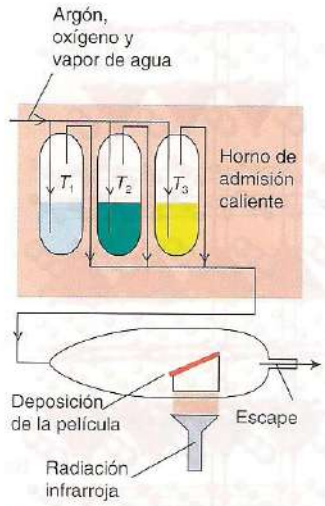


Figura 23.32 Diagrama esquemático de la deposición química de vapor en películas delgadas de superconductores. Una mezcla del gas acarreador reactivo (Ar, O_2 y H_2O) se pasa a través de trampas que contienen los precursores metálicos volátiles, los cuales se encuentran a las temperaturas T_1, T_2 y T_3 y que proporcionan la presión de vapor deseada de cada reactivo. La deposición sucede sobre el bloque en forma de cuña, que se calienta con una lámpara de IR. Después de la deposición, la película resultante se somete a un recocido a altas temperaturas para mejorar la cristalinidad de la película.

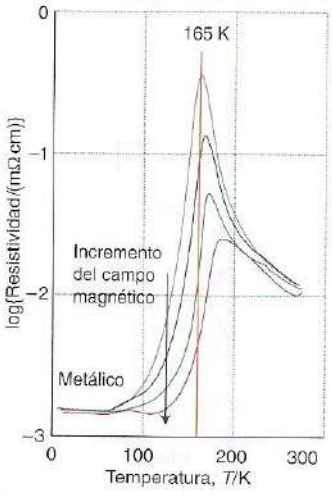


Figura 23.33 Resistividad en función de la temperatura a diversos campos magnéticos de un material que exhibe magnetorresistencia colosal. A 165 K, la aplicación de un campo magnético causa un cambio en la resistividad cercano a dos órdenes de magnitud.

(f) Magnetorresistencia colosal

Punto clave: Las perovsquitas con manganeso en las posiciones catiónicas B pueden mostrar cambios muy grandes de la resistencia bajo la aplicación de un campo magnético, lo cual se conoce como magnetorresistencia colosal.

Las manganitas, que son óxidos complejos de Mn(III) y Mn(IV), con formulación genérica de solución sólida $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba; Ln = lantanoide, típicamente La, Pr o Nd), se ordenan ferromagnéticamente al enfriarse por debajo de la temperatura ambiente, con temperaturas de Curie típicamente entre 100 y 250 K y, al mismo tiempo, se transforman de aislantes (a la mayor temperatura) a conductores metálicos pobres. Estos materiales también exhiben **magnetorresistencia**, que es un decremento marcado de su resistencia al aplicarse un campo magnético justo por arriba de sus temperaturas de Curie (figura 23.33). Investigaciones recientes han arrojado que para estas manganitas el decremento en resistencia puede ser de hasta 11 órdenes de magnitud; por esta razón, dichos compuestos se han denominado **manganitas de magnetorresistencia colosal.**

Las manganitas de magnetorresistencia colosal (CMR) tienen estructuras parecidas a la perovsquita con las posiciones catiónicas A ocupadas por una mezcla de cationes Ln^{3+} y A^{2+} y la posición B ocupada por el Mn. El estado de oxidación del manganeso en estas soluciones sólidas varía entre +3 y +4 al cambiar la proporción de A^{2+}. El $LaMnO_3$ puro se ordena antiferromagnéticamente por debajo de su temperatura de Néel, $T_N = 150$ K, pero con un incremento de x en $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, correspondiente a un aumento en el contenido de Mn^{4+}, las manganitas se ordenan ferromagnéticamente al enfriarse.

La observación de que la transición hacia un comportamiento conductor de electrones y hacia el ferromagnetismo ocurren de modo simultáneo al enfriarse las manganitas $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, así como el origen del efecto CMR no se entienden completamente, pero se sabe que están basadas en el llamado mecanismo de **doble intercambio** (DI) entre las especies Mn(III) y Mn(IV) presentes en estos materiales. El proceso básico de este mecanismo es el salto de un electrón de un Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) hasta un Mn^{4+} (t_{2g}^3) vía un átomo de O, de manera tal que las posiciones del Mn(III) y del Mn(IV) se intercambian. En manganitas a altas temperaturas, los electrones de estos sistemas quedan atrapados de manera efectiva en una posición específica, llevando al ordenamiento de las especies de Mn(III) y Mn(IV); esto es, al quedar atrapados se conduce a un ordenamiento de la carga. El estado de ordenamiento en la carga se asocia generalmente con un comportamiento paramagnético y aislante, mientras que el estado de carga desordenada, en el cual el electrón puede saltar entre posiciones, se asocia con un comportamiento metálico y con ferromagnetismo. El estado de alta temperatura ordenado en su carga puede transformarse en un estado metálico con orden en los espines (ferromagnético) simplemente aplicando un campo magnético; por tanto, la aplicación de un campo magnético sobre una manganita por encima de una temperatura crítica, T_c, origina la transformación del ordenamiento de la carga en deslocalización electrónica y, por ende, a un decremento masivo de la resistencia.

El efecto CMR está siendo desarrollado para instrumentos magnéticos de almacenamiento de datos, como discos duros de computadora. También se realiza trabajo adicional utilizando estos compuestos en **espintrónica** en la que, en vez de utilizar movimientos electrónicos para transmitir información, como es la base de la electrónica y el funcionamiento del chip de silicio, podría utilizarse el movimiento del espín a través de los materiales de manera similar.

(g) Materiales de baterías recargables

Punto clave: La química redox asociada con la extracción e inserción de iones metálicos en estructuras de óxido se utiliza en baterías recargables.

La existencia de fases complejas de óxido que demuestran buena conductividad iónica junto con su habilidad para variar el estado de oxidación de un ion de un metal d ha conducido al diseño materiales para usarlos como cátodos en baterías recargables (véase el cuadro 10.1). Los ejemplos incluyen al $LiCoO_2$, con una estructura estratificada basada en láminas octaédricas de CoO_6 que comparten aristas y separadas por iones Li^+ (figura 23.34), y también diversas espinelas de litio manganeso, como el $LiMn_2O_4$. En cada uno de estos compuestos, la batería se carga al remover los iones móviles Li^+ del óxido metálico complejo, como en

$$LiCoO_2 \rightarrow CoO_2 + Li^+ + e^-$$

La batería se descarga, estando en uso, mediante la reacción electroquímica inversa. El óxido de litio y cobalto, que se utiliza en muchas baterías comerciales de litio, presenta muchas de

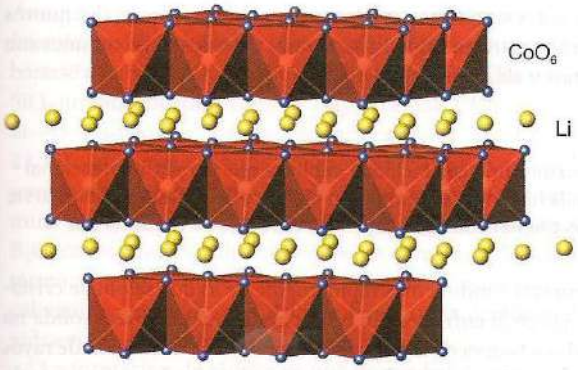


Figura 23.34 Estructura del $LiCoO_2$ mostrada como capas de octaedros ligados de CoO_6 y separados por iones Li^+; el litio puede ser desintercalado electroquímicamente de estas capas.

las características requeridas para este tipo de aplicación. La energía específica (la energía almacenada dividida entre la masa) del $LiCoO_2$ (140 W h kg^{-1}) se maximiza con elementos ligeros como el litio y el cobalto; a su vez, los metales 3*d* se utilizan casi invariablemente en dichas aplicaciones por ser los elementos de menor densidad que tienen estados de oxidación variables. La gran movilidad del ion Li^+ y la buena reversibilidad de la carga y descarga electroquímicas es consecuencia de los pequeños radios iónicos de los iones litio y de la estructura estratificada del $LiCoO_2$, que permite al Li^+ ser extraído de la estructura sin mayor trastorno. Se obtienen elevadas capacidades debido a las grandes cantidades de Li (un ion Li^+ por cada unidad de fórmula $LiCoO_2$) que pueden extraerse reversiblemente (cerca de 500 ciclos de descarga/recarga) del compuesto, y la corriente se libera con un alto voltaje que es constante (entre 3.5 y 4 V). La alta diferencia de potencial característica del sistema se debe en parte a los elevados estados de oxidación del cobalto (+3 y +4) involucrados.

Dado que el cobalto es caro y bastante tóxico, aún se investiga para conseguir óxidos mejores que el $LiCoO_2$. Se requieren nuevos materiales que muestren los altos niveles de reversibilidad encontrados para el cobaltato de litio y se ha hecho un esfuerzo considerable que ha sido orientado hacia las formas dopadas del $LiCoO_2$ y de las espinelas $LiMn_2O_4$ y hacia óxidos complejos nanoestructurados (sección 24.13) que, debido a su pequeño tamaño de partícula, pueden ofrecer excelente reversibilidad. Existe también un alto nivel de interés en el $LiFePO_4$, que muestra buenas características como material catódico y contiene hierro, que es barato y no tóxico.

El otro electrodo en una batería recargable de litio puede ser simplemente litio metálico, que completa la reacción global de la celda en el proceso

$$Li(s) \rightarrow Li + e^-$$

Los iones litio migran entonces al cátodo a través de un electrólito, que típicamente es una sal de litio anhidra, por ejemplo $LiPF_4$ o $LiC(SO_2CF_3)_3$ disueltos en un polímero, como el carbonato de propileno. Sin embargo, el uso de litio metálico tiene diversos inconvenientes asociados con su reactividad y los cambios volumétricos que ocurren en la celda. Por tanto, un ánodo alternativo que se utiliza a menudo en las baterías recargables es el carbono grafítico, que puede intercalar electroquímicamente grandes cantidades de Li para formar C_6Li. Al descargarse la celda, se transfiere el Li que se encuentra entre las capas de carbono del ánodo y se intercala en el óxido metálico del cátodo (y viceversa al cargarse) con los siguientes procesos generales (figura 23.34):

$$Li_yC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} C_6 + Li_{1-x+y}CoO_2$$

23.9 Vidrios de óxido

El término **cerámico** se aplica a menudo a todos los materiales inorgánicos no moleculares y no metálicos, incluidos tanto los materiales amorfos como los cristalinos, si bien el término comúnmente se reserva a compuestos o mezclas que han pasado por tratamiento térmico. El término **vidrio** se utiliza en diversos contextos, pero para nuestros propósitos se refiere a un cerámico amorfo con una viscosidad tan alta que puede considerarse rígido. Se dice que una sustancia se halla en su **estado vítreo** cuando adopta la forma de vidrio. Aunque se han empleado cerámicos y vidrios desde la antigüedad, su desarrollo es actualmente un área de rápido progreso científico y tecnológico. Este entusiasmo surge del interés en las bases científicas de

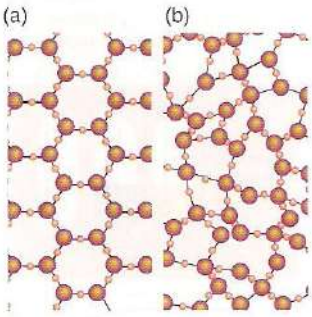


Figura 23.35 Representación esquemática de: (a) un cristal bidimensional y (b) un vidrio bidimensional.

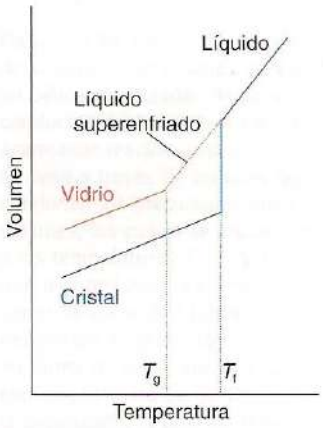


Figura 23.36 Comparación del cambio volumétrico en líquidos superenfriados y vidrios con el de un material cristalino. La temperatura de transición vítrea es T_g.

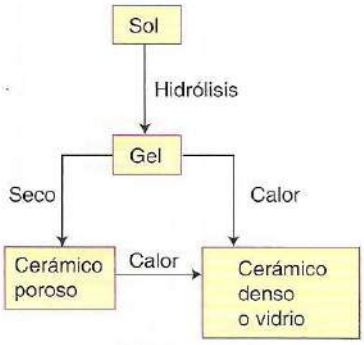


Figura 23.37 Diagrama esquemático del proceso sol-gel. Cuando el gel se seca a altas temperaturas, se forman cerámicos densos o vidrios. Por su parte, el secado a bajas temperaturas por arriba de la presión crítica del agua produce sólidos porosos conocidos como xerogeles o aerogeles.

sus propiedades y en el desarrollo de rutas sintéticas novedosas para obtener materiales nuevos de alto desempeño. Aquí, la atención se centra en los vidrios, de los cuales los más comunes son los borosilicatos y los silicatos alcalinos y alcalinotérreos.

(a) Formación del vidrio

Puntos clave: El dióxido de sílicio forma un vidrio con facilidad debido a que la red tridimensional de fuertes enlaces covalentes Si—O en la fusión no se rompe con facilidad y se reforma al enfriarse; las reglas de Zachariasen sintetizan las propiedades que son más probables de conducir a la formación de vidrio.

Un vidrio se prepara al enfriar una mezcla fundida más rápidamente de lo que se puede cristalizar; así, la sílice fundida da cuarzo vítreo al enfriarse. En estas condiciones, la masa sólida no tiene un ordenamiento amplio, como se observa en la falta de máximos en la difracción de rayos X, pero la espectroscopia y otros datos indican que cada átomo Si está rodeado por un arreglo tetraédrico de átomos O. La falta de ordenamiento amplio se origina por las variaciones de los ángulos Si—O—Si. La figura 23.35 ilustra bidimensionalmente cómo el ambiente de coordinación local puede preservarse y perderse el ordenamiento a gran escala por medio de la variación de los ángulos de enlace alrededor del oxígeno. El dióxido de silicio forma fácilmente un vidrio, dado que la red tridimensional de fuertes enlaces covalentes Si—O en la fusión no se rompe con facilidad, pero se reconstituye al enfriarse. La falta de enlaces direccionales fuertes en metales y sustancias iónicas simples hace mucho más difícil formar vidrios a partir de estos materiales. Sin embargo, recientemente se han diseñado técnicas para el enfriamiento ultrarrápido y, como resultado, se puede congelar en un estado vítreo una amplia variedad de metales y materiales inorgánicos simples.

El concepto de que se preserva la esfera local de coordinación del elemento que forma al vidrio, pero que los ángulos de enlace alrededor del O son variables, fue propuesto originalmente por W.H. Zachariasen en 1932, quien argumentó que estas condiciones conducirían a energías de Gibbs y volúmenes molares similares para el vidrio y su contraparte cristalina. Zachariasen también propuso que el estado vítreo es favorecido por los átomos de O que comparten vértices más que por los que comparten aristas o caras, los cuales promoverían un mayor ordenamiento. Estas y otras **reglas de Zachariasen** son válidas para óxidos comunes formadores de vidrios, aunque se conocen excepciones.

Una comparación ilustrativa entre materiales vítreos y cristalinos se observa en el cambio de volumen con la temperatura (figura 23.36). Cuando un material fundido cristaliza, tiene lugar un cambio abrupto de volumen (típicamente un decremento). En contraste, cuando un material que forma vidrio se enfría lo suficientemente rápido, persiste como un líquido metaestable superenfriado. Cuando se enfría por debajo de la **temperatura de transición vítrea**, T_g, el líquido superenfriado se vuelve rígido, y este cambio se acompaña sólo por una inflexión en la curva de enfriamiento en vez de un cambio abrupto en la pendiente. La rapidez de cristalización es muy lenta para muchos boratos, fosfatos y silicatos metálicos complejos, y dichos compuestos suelen formar vidrios. Otro camino para producir vidrios es el **proceso sol-gel**, descrito esquemáticamente en la figura 23.37 y explicado con mayor detalle en la sección 24.5. Como se describe ahí, el proceso sol-gel también se utiliza para producir materiales cerámicos cristalinos, así como compuestos de gran área superficial, como el gel de sílice. Un proceso típico involucra la adición de un alcóxido metálico precursor a un alcohol, seguido de la adición de agua para hidrolizar a los reactivos. Esta hidrólisis conduce a un gel espeso que puede deshidratarse y **sinterizarse** (calentamiento por debajo de su punto de fusión para producir un sólido compacto). Por ejemplo, los cerámicos que contienen TiO_2 y Al_2O_3 pueden prepararse de esta manera a temperaturas mucho más bajas que las requeridas para producir la forma cerámica de los óxidos simples. A menudo se puede obligar al material a adoptar una forma especial en la etapa gel; así, el gel puede deformarse en una fibra y calentarse para eliminar el agua; este proceso produce un vidrio o fibra cerámica a temperaturas mucho más bajas de las que serían necesarias si la fibra se obtuviera a partir de la fusión de sus componentes.

(b) Composición, producción y aplicaciones del vidrio

Puntos clave: Los óxidos metálicos de baja valencia, como el Na_2O y el CaO, usualmente se añaden a la sílice para reducir su temperatura de ablandamiento mediante la ruptura del entramado sílice-oxígeno. Asimismo, se pueden incorporar otros cationes a los vidrios para obtener aplicaciones tan diversas como los láseres y los contenedores de desperdicios nucleares.

Aunque la sílice vítrea es un vidrio fuerte que puede sobrellevar rápidos calentamientos o enfriamientos sin agrietarse, tiene una alta temperatura de transición vítrea y, por tanto, debe trabajarse a temperaturas inconvenientemente altas. En consecuencia, por lo general se le añade al SiO_2 **un modificador**, como el Na_2O o el CaO. Un modificador destruye algunos de los enlaces Si—O—Si y los reemplaza con enlaces $Si—O^-$ terminales que se asocian con el catión (figura 23.38). La consecuente destrucción parcial de la red de Si—O conduce a vidrios que tienen puntos de ablandamiento inferiores. El vidrio común utilizado en botellas y ventanas se denomina *vidrio de cal sodada* y contiene como modificadores el Na_2O y el CaO. Cuando se utiliza el B_2O_3 como modificador, los *vidrios de borosilicato* resultantes tienen coeficientes de expansión térmica menores que el vidrio de cal sodada, por lo cual es menos probable que se agrieten al calentarse. Por ende, el vidrio de borosilicato (como el Pyrex®) se emplea ampliamente para vidriería de laboratorio y de hornos.

La formación de vidrios es una propiedad de muchos óxidos y se han obtenido numerosos vidrios prácticos a partir de sulfuros, fluoruros y otros constituyentes aniónicos. Algunos de los mejores formadores de vidrio son los óxidos de elementos cercanos al silicio en la tabla periódica (B_2O_3,GeO_2 y P_2O_5), pero la solubilidad en agua de la mayoría de los vidrios de fosfato y borato y el alto costo del germanio limitan su utilidad.

El desarrollo de materiales transparentes vítreos y cristalinos para la transmisión y procesamiento de luz ha conducido a una revolución en la transmisión de señales. Por ejemplo, actualmente se producen fibras ópticas para transmisión de luz con un gradiente de composición desde el interior hasta la superficie. Este gradiente de composición modifica el índice de refracción y, por tanto, se reduce la pérdida de luz. Los vidrios de fluoruro se investigan también como sustitutos posibles de los vidrios de óxido, dado que los vidrios de óxido contienen pequeñas cantidades de grupos OH que absorben la radiación infrarroja cercana y atenúan la señal. El dopado con iones lantanoides en las fibras de vidrio genera materiales que pueden utilizarse para amplificar las señales mediante el empleo de efectos *lasing*. Se han diseñado elementos de circuito óptico que pueden reemplazar al cabo del tiempo todos los componentes de un circuito electrónico integrado y conducir a computadoras ópticas muy rápidas.

Como los cationes modificadores se encuentran atrapados en un vidrio, el cual es químicamente inerte y termodinámicamente muy estable respecto a la transformación hacia una fase soluble cristalina, estos materiales vítreos ofrecen un método potencial para contener y almacenar desperdicios nucleares. Así, la vitrificación de óxidos metálicos que contienen especies radiactivas con óxidos que forman vidrios produce un vidrio estable que puede ser almacenado por largos periodos permitiendo el decaimiento radionucleico. Ejemplos de dichos materiales son los vidrios de borosilicato y las combinaciones de tales vidrios con fases óxido cristalinas ("Synroc").

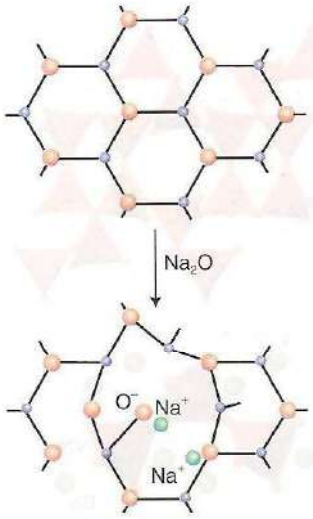


Figura 23.38 El papel que desempeña un modificador consiste en introducir cationes e iones O^{2-} que alteran el entramado.

23.10 Nitruros y fluoruros

La química de estado sólido de los metales en combinación con aniones diferentes al óxido no es tan desarrollada o amplia como la de los óxidos complejos, descrita anteriormente. Sin embargo, cada vez toman mayor importancia los nitruros y fluoruros complejos, así como los compuestos de aniones mixtos.

(a) Nitruros

Puntos clave: Los nitruros metálicos complejos y los óxido-nitruros son materiales que contienen el anión N^{3-}; recientemente se han sintetizado muchos compuestos nuevos de este tipo.

Se han conocido durante décadas nitruros metálicos simples de los elementos del grupo principal, como el AlN, el GaN y el Li_3N, y tienen aplicaciones bien definidas. Muchos de los avances recientes en la química de los nitruros se han centrado en los compuestos de los metales *d* y nitruros complejos. El hecho de que los nitruros sean menos comunes que los óxidos se debe, en parte, a la alta entalpía de formación del N^{3-} en comparación con la del O^{2-}. Adicionalmente, dado que muchos nitruros son sensibles al oxígeno y al agua, su síntesis y manejo resultan problemáticos. Se pueden obtener algunos nitruros metálicos simples a partir de la reacción directa de sus elementos; por ejemplo, el Li_3N se obtiene al calentar litio en una corriente de nitrógeno a 400° C. La inestabilidad del nitruro de sodio permite a la azida de sodio ser utilizada como agente de nitruración:

$$2\,NaN_3(s) + 9\,Sr(s) + 6\,Ge(s) \xrightarrow{\text{tubo sellado de Nb, 750°C}} 3\,Sr_3Ge_2N_2(s) + 2\,Na(g)$$

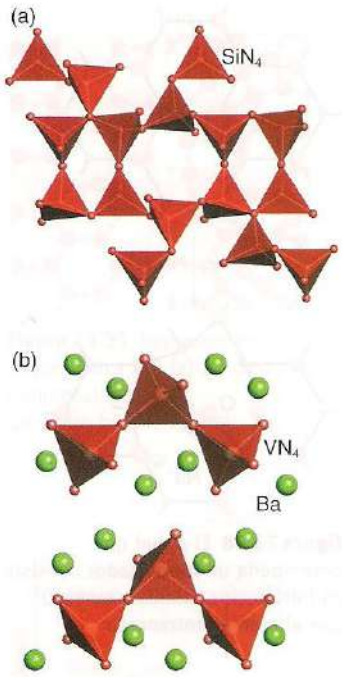


Figura 23.39 Estructura de dos nitruros: (a) Si_3N_4 mostrado como tetraedros ligados de SiN_4; (b) Ba_2VN_3, que contiene cadenas unidimensionales de tetraedros VN_4 que comparten vértices y que están separadas por iones Ba^{2+}.

La amonólisis de los óxidos (desprotonación del NH_3 por medio de óxidos con la formación de agua como subproducto) proporciona una ruta conveniente para obtener algunos nitruros. Por ejemplo, se pueden obtener nitruros si se calienta pentóxido de tántalo en una corriente rápida de amoniaco:

$$3\ Ta_2O_5(s) + 10\ NH_3(l) \xrightarrow{700°C} 2\ Ta_3N_5(s) + 15\ H_2O(g)$$

En estas reacciones, el equilibrio se lleva hacia los productos mediante la remoción del vapor en el flujo de gas. Se pueden utilizar reacciones similares para la preparación de nitruros complejos a partir de óxidos complejos, aunque también pueden aparecer reacciones competitivas que incluyen la reducción parcial del óxido metálico por medio del amoniaco. En todas estas reacciones, la eliminación completa de los iones O^{2-} del producto puede generar problemas, por lo que las reacciones dan productos que contienen tanto los iones óxido como nitruro:

$$Ca_2Ta_2O_5(s) + 2\ NH_3(g) \xrightarrow{800°C} 2\ CaTaO_2N(s) + 3\ H_2O(g)$$

En comparación con el ion O^{2-}, la mayor carga del N^{3-} origina un mayor grado de covalencia en su enlace. Los nitruros también tienden a formar compuestos en los que el elemento metálico se halla en un estado de oxidación más bajo debido a que el nitrógeno, de acuerdo con su alta energía de enlace, no es un oxidante tan poderoso como el oxígeno o el flúor. Así, mientras que el calentamiento del titanio en oxígeno produce con facilidad TiO_2, se sabe que existe el Ti_2N y el TiN, pero el Ti_3N_4 es difícil de preparar y está escasamente caracterizado. Asimismo, se desconoce el V_3N_5, mientras que el V_2O_5 se obtiene con facilidad a partir de la descomposición de múltiples sales de vanadio en el aire.

Muchos de los nitruros de los metales *d* tempranos son compuestos intersticiales y se utilizan como cerámicos refractarios de alta temperatura. En forma similar, los nitruros de sílicio y aluminio, como el Si_3N_4 (figura 23.39a), son estables a muy altas temperaturas, sobretodo en condiciones no oxidantes, y se utilizan para crisoles y piezas de hornos. Recientemente, el GaN, que puede existir como tipo wurzita y como tipo esfalerita, ha sido objeto de considerable investigación debido a sus propiedades semiconductoras. El Li_3N tiene una estructura inusual basada en capas hexagonales de Li_2N^- separadas por iones Li^+ (figura 23.15). Estos iones Li^+ son muy móviles, como es de esperarse por la existencia de espacio libre entre las capas, y este compuesto y otros materiales estructuralmente relacionados se estudian para su posible uso en baterías recargables. Entre los muchos nitruros complejos que se han sintetizado hay materiales de estequiometría AMN_2, como el $SrZrN_2$ y el $CaTaN_2$, con estructuras basadas en láminas formadas por octaedros de MN_6 que comparten aristas (véase la discusión del $LiCoO_2$ en la sección 23.8) y el A_2MN_3, como el Ba_2VN_3, que contiene cadenas unidimensionales de tetraedros de MN_4 que comparten vértices (figura 23.39). También han sido preparados los análogos de las zeolitas que contienen puentes de nitruro en vez de los puentes de óxido.

(b) Fluoruros y otros halogenuros

Punto clave: Dado que el flúor y el oxígeno tienen radios iónicos similares, la química de estado sólido del fluoruro se parece mucho a la del óxido.

Los radios iónicos del F y el O son muy similares (alrededor de 130 y 140 pm) y como resultado los fluoruros metálicos muestran muchas analogías estequiométricas y estructurales con los óxidos complejos, pero con menor carga en el ion metálico, que es reflejo de la menor carga del ion F^-. Muchos fluoruros metálicos binarios adoptan los tipos estructurales simples que se esperan de la regla de la relación de radios (sección 3.10). Por ejemplo, el FeF_2 y el PdF_2 tienen una estructura tipo de rutilo, y el AgF posee una estructura tipo de sal gema; similarmente, el NbF_3 adopta una estructura tipo de ReO_3. Para fluoruros complejos, se conocen análogos de los tipos estructurales típicos de los óxidos, incluidas las perovskitas (como $KMnF_3$), las fases de Ruddlesden-Popper (por ejemplo, el $K_3Co_2F_7$) y las espinelas (Li_2NiF_4). Las rutas sintéticas para obtener fluoruros complejos también se parecen a las de los óxidos. Por ejemplo, la reacción directa de los fluoruros metálicos lleva al fluoruro complejo, como en

$$2\ LiF(s) + NiF_2(s) \rightarrow Li_2NiF_4(s)$$

Al igual que algunos óxidos complejos, se pueden precipitar algunos fluoruros complejos a partir de una solución

$$MnBr_2(ac) + 3\ KF(ac) \rightarrow KMnF_3(s) + 2\ KBr(ac)$$

De manera similar a la amonólisis de los óxidos, que produce nitruros y óxido-nitruros, la formación de óxido-fluoruros es posible mediante el tratamiento adecuado de un óxido complejo, como en

$$Sr_2CuO_3(s) \xrightarrow{F_2,\ 200^\circ C} Sr_2CuO_2F_{2+x}(s)$$

El resultado es un superconductor con $T_c = 45$ K. Los fluoruros análogos a los vidrios de silicato, que se basan en tetraedros de SiO_4 conectados, existen para cationes pequeños que forman unidades tetraédricas en combinación con el F^-; un ejemplo es el $LiBF_4$, que contiene tetraedros de BF_4 conectados. Los vidrios de borofluoruro de litio se utilizan para contener muestras para rayos X, pues son muy transparentes a estos rayos debido a sus bajas densidades electrónicas. Se han descrito también estructuras en capas y en retícula basadas en tetraedros de MF_4 (M = Li, Be) conectados. Algunos fluoruros metálicos se usan como agentes para fluoración en química orgánica; sin embargo, pocos de los fluoruros metálicos complejos sólidos son tecnológicamente importantes en comparación con la riqueza de aplicaciones asociada a sus óxidos complejos análogos.

Las estructuras de los fluoruros metálicos reflejan la mayor covalencia asociada con el enlace al cloruro en comparación con el fluoruro: los cloruros son menos iónicos y tienen estructuras con números de coordinación más bajos que los fluoruros correspondientes. Así, los yoduros, bromuros y cloruros metálicos simples adoptan normalmente la estructura del cloruro de cadmio o del yoduro de cadmio, basadas en láminas formadas a partir de octaedros de MX_6 que comparten aristas. A su vez, los cloruros complejos suelen contener la misma unidad estructural: por ejemplo, el $CsNiCl_3$ tiene cadenas de octaedros $NiCl_6$ que comparten aristas y que están separadas por iones Cs^+. Los análogos a las estructuras del óxido también aparecen entre los cloruros complejos, como en el caso de $KMnCl_3$, K_2MnCl_4 y Li_2MnCl_4, que tienen estructuras de perovskita, K_2NiF_4 y espinela, respectivamente.

Calcogenuros, química de intercalación y fases ricas en el metal

Los calcógenos blandos azufre, selenio y teluro forman compuestos binarios con metales que comúnmente tienen estructuras muy diferentes de las de los óxidos, nitruros y fluoruros correspondientes. Como se explica en la sección 2.2, esta diferencia es compatible con la mayor covalencia de los compuestos del azufre y sus congéneres más pesados. Por ejemplo, en ese punto se advirtió que los compuestos MO generalmente adoptan la estructura de sal gema, mientras que el ZnS y el CdS pueden cristalizar con la estructura de esfalerita o wurzita, en las que los números de coordinación más bajos indican la presencia de enlaces direccionales. De manera similar, los monosulfuros del bloque *d* por lo general adoptan la estructura del arsenuro de níquel, característicamente más covalente, en vez de la estructura de sal gema de los óxidos alcalinotérreos como el MgO. Mucho más llamativos son los compuestos laminares MS_2 formados por muchos elementos del bloque *d*, en contraste con las estructuras de fluorita o rutilo de muchos dióxidos de elementos del bloque *d*.

Antes de explicar estos compuestos, se debe observar que existen muchos compuestos ricos en metales que desobedecen las reglas simples de la valencia y no se adaptan a un modelo iónico. Algunos ejemplos son el Ti_2S, el Pd_4S, el V_2O y el Fe_3N e incluso los óxidos metálicos alcalinos, como el Cs_3O (sección 10.5). La aparición de fases ricas en el metal se asocia generalmente con interacciones M—M. Muchos otros compuestos intermetálicos muestran estequiometrías que no se pueden entender en términos de las reglas de valencia convencionales. Entre ellos están los significativos imanes permanentes $Nd_2Fe_{17}B$ y $SmCo_5$.

23.11 Compuestos laminares MS_2 e intercalación

En la sección 18.9 se explican los sulfuros metálicos laminares o en capas y sus compuestos de intercalación. En esta sección se desarrolla un panorama más amplio de sus estructuras y propiedades.

(a) Síntesis y crecimiento de cristales

Punto clave: Los polisulfuros de los metales *d* pueden sintetizarse por reacción directa de los elementos en un tubo sellado y purificarse mediante el uso de transporte químico de vapor con yodo.

Los compuestos de los calcógenos con metales *d* se preparan al calentar mezclas en un tubo sellado (para prevenir la pérdida de elementos volátiles). Los productos obtenidos de esta forma

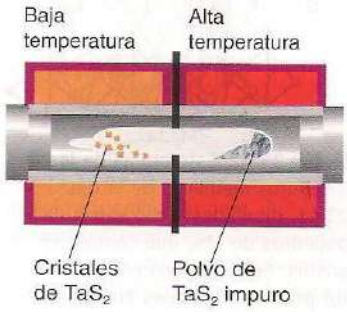


Figura 23.40 Crecimiento del cristal por transporte de vapor y purificación del TaS_2. Una pequeña cantidad de I_2 está presente para servir como agente de transporte.

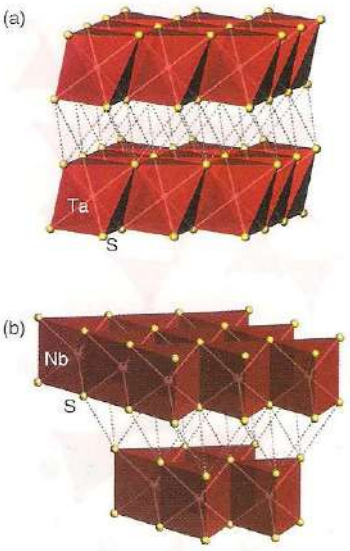


Figura 23.41 (a) Estructura del TaS_2 (tipo CdI_2). Los átomos de Ta se localizan en posiciones octaédricas entre las capas AB de los átomos de S. (b) Estructura del NbS_2; los átomos de Nb residen en sitios prismáticos trigonales entre las capas de sulfuros.

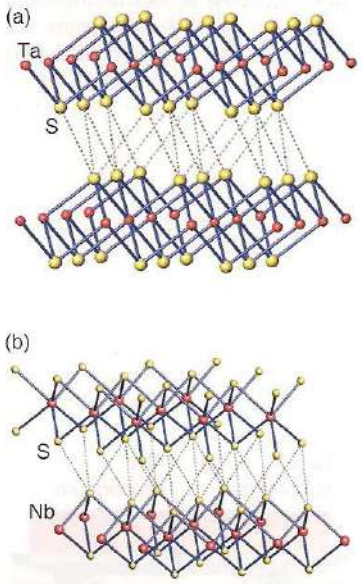


Figura 23.42 Estructuras de los disulfuros metálicos de la figura 23.41, dibujadas como capas de poliedros de MS_6 que comparten aristas: (a) octaedros en TaS_2; (b) prismas trigonales en NbS_2.

pueden tener diversas estequiometrías. La preparación de dicalcogenuros cristalinos adecuados para estudios químicos y estructurales se lleva a cabo en general por medio del **transporte químico de vapor** (CVT), como se describe más adelante. En algunos casos es posible simplemente sublimar un compuesto, aunque la técnica CVT también puede aplicarse a una amplia variedad de compuestos no volátiles en la química del estado sólido.

En un procedimiento típico, el material crudo se carga en un extremo de un tubo de cuarzo fundido o de borosilicato. Después de la evacuación se introduce una pequeña cantidad de un agente de CVT, se sella el tubo y se coloca en un horno con un gradiente de temperatura. El calcogenuro metálico policristalino y posiblemente impuro se evapora en un extremo y se deposita como cristales puros en el otro (figura 23.40). La técnica se denomina *transporte químico de vapor* en vez de sublimación, dado que el agente CVT, que suele ser un halógeno, produce una especie volátil intermediaria, como un halogenuro metálico. Por lo general, sólo se necesita una pequeña parte del agente de transporte, dado que se desprende en la formación del cristal y se difunde de nuevo para interaccionar con más reactivo. Por ejemplo, el TaS_2 puede transportarse con I_2 en un gradiente térmico. La reacción con el I_2 para producir productos gaseosos

$$TaS_2(s) + 2\ I_2(g) \rightarrow TaI_4(g) + S_2(g)$$

es endotérmica, de modo que el equilibrio a 850° C se encuentra más hacia la derecha que a 750° C. En consecuencia, aunque se forma TaI_4 a 850° C, la mezcla deposita TaS_2 a 750° C. Si, como ocasionalmente es el caso, la reacción de transporte es exotérmica, el sólido se lleva desde el extremo más frío hasta el más caliente del tubo.

(b) Estructura

Puntos clave: Los elementos a la izquierda del bloque *d* forman sulfuros que consisten en capas tipo sándwich del metal coordinado a seis iones azufre; el enlace entre las capas es muy débil.

Como se explica en la sección 18.9, los disulfuros del bloque *d* se ubican dentro de dos categorías; por un lado, los materiales en capas, integrados por metales a la izquierda del bloque *d*, y por otro, compuestos que formalmente contienen iones S22 constituidos por metales de las partes central y derecha de dicho bloque (como la pirita, FeS_2). La explicación se centra aquí en los materiales en capas.

En el TaS_2 y en muchos otros disulfuros laminares o en capas, los iones metálicos *d* se localizan en huecos octaédricos entre las láminas compactas AB (figura 23.41a). Los iones Ta forman una capa compacta denotada *x*, de manera que el metal y las capas de sulfuro adyacentes pueden verse como un sándwich A*x*B. Estas láminas tipo sándwich forman un cristal tridimensional apoyándose en secuencias como A*x*BA*x*BA*x*B..., donde las capas fuertemente enlazadas A*x*B se unen a sus vecinas debido a las fuerzas de dispersión débiles. Una interpretación alterna de estas estructuras MS_2, que tienen los iones metálicos en huecos octaédricos, es como octaedros MS_6 que comparten aristas (figura 23.42), lo cual refuerza la idea de que en estos materiales hay mayor grado de enlace covalente que, por ejemplo, en el Li_2S, que tiene la estructura tipo de antifluorita.

Los átomos de Nb en el NbS se ubican en huecos prismáticos trigonales entre capas de sulfuro que están en fase entre sí (AA, figura 23.41). Los átomos de Nb, que están fuertemente enlazados a las capas adyacentes de sulfuro, forman un arreglo compacto denotado *m*, de modo que se puede representar cada capa como A*m*A o C*m*C. Estas capas integran un cristal tridimensional apoyándose en una en un patrón como A*m*AC*m*CA*m*AC*m*C... Las débiles fuerzas de dispersión también contribuyen a mantener juntas estas capas de A*m*A y C*m*C. Pueden aparecer politipos (versiones que difieren únicamente en el arreglo del empaquetamiento a lo largo de una dirección perpendicular al plano de las láminas). Así, el NbS_2 y el MoS_2 forman diversos politipos, incluido uno con la secuencia C*m*CA*m*AB*m*B.

Ha sido conveniente describir —en cierta forma simplista— las estructuras laminares en términos de cationes y aniones; sin embargo, para tener en cuenta la significativa covalencia, las conductividades eléctricas y las propiedades químicas de estas láminas, se necesita hacer uso del sofisticado modelo de bandas de su estructura electrónica. Algunas estructuras de banda aproximadas, derivadas fundamentalmente de los cálculos de orbitales moleculares y de los espectros fotoelectrónicos, se muestran en la figura 23.43. Allí se ve que los dicalcogenuros con sitios metálicos octaédricos y prismático trigonales tienen bandas de baja energía compuestas primariamente por orbitales *p* y *s* del calcógeno, bandas de mayor energía se derivan principalmente de orbitales metálicos *d*, y aún con mayor energía una variedad de bandas del metal y de los calcógenos.

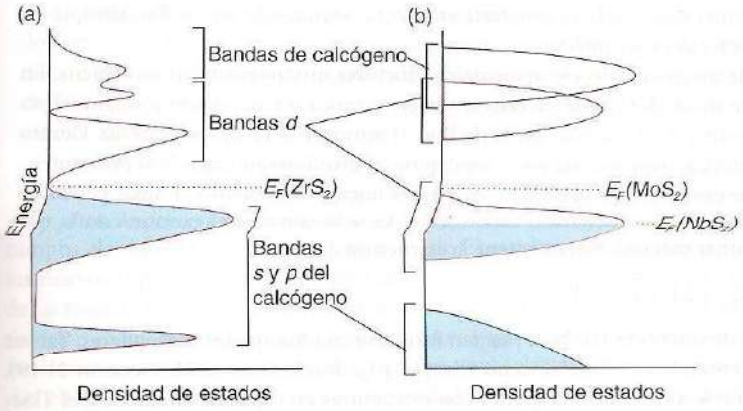


Figura 23.43 *Estructuras de banda aproximadas de los dicalcogenuros. (a) Compuestos* octaédricos MS_2; para el ZrS_2 (d^0) únicamente las bandas *s* y *p* del azufre están llenas y el compuesto es un semiconductor. (b) Compuestos prismáticos trigonales MS_2. El NbS_2 (d^1) es metálico, mientras que el MoS_2 (d^2) es un semiconductor.

Cuando el átomo metálico ocupa un una posición octaédrica, sus orbitales *d* se desdoblan en un conjunto t_{2g} inferior y un conjunto e_g superior, como en los complejos localizados. Estos orbitales atómicos se combinan para dar una banda t_{2g} y una banda e_g. La amplia banda t_{2g} puede acomodar hasta seis electrones por átomo metálico. Así, el TaS_2, con un electrón *d* por cada átomo metálico, tiene una banda t_{2g} sólo parcialmente llena y es un conductor metálico. Un campo de los ligantes prismático trigonal conduce a un nivel de baja energía a_1' y a dos orbitales de alta energía doblemente degenerados, que se designan e' y e'', respectivamente. En este caso, la banda inferior necesita sólo dos electrones por átomo para llenarse. Así, el MoS_2, con posiciones Mo prismáticas trigonales y dos electrones *d*, tiene una banda a_1' llena y es un aislante (más precisamente, un semiconductor de brecha grande entre bandas).

(c) Intercalación e inserción

Puntos clave: Los compuestos de inserción pueden formarse tanto a partir de los disulfuros de metales *d* ya sea por reacción directa o electroquímicamente; los compuestos de inserción pueden también formarse con huéspedes moleculares.

Se ha introducido ya la idea de que los iones de los metales alcalinos pueden insertarse entre las capas del grafito (sección 13.11), entre las capas de un disulfuro metálico (sección 18.11) y entre las capas de un óxido metálico (como en Li_xCoO_2, sección 23.8) para formar compuestos de intercalación. Para que una reacción califique como de intercalación o como una **reacción de inserción**, la estructura básica del anfitrión no debe alterarse cuando esto tiene lugar.[5]

Las bandas de valencia y de conducción π del grafito son contiguas en energía (de hecho se ha visto en la sección 3.14 que el grafito es formalmente un semimetal) y la energía de Gibbs favorable para la intercalación surge a partir de la transferencia de un electrón del átomo metálico alcalino a la banda de conducción del grafito. La inserción de un átomo metálico alcalino en un dicalcogenuro involucra un proceso similar: el electrón se acepta en la banda *d* y el ion metálico alcalino compensador de la carga se difunde a posiciones entre las láminas. Algunos compuestos de inserción de metales alcalinos representativos aparecen en la tabla 23.6.

La inserción de iones metálicos alcalinos en estructuras anfitrionas puede conseguirse por combinación directa del metal alcalino y el disulfuro:

$$TaS_2(s) + x\,Na(g) \xrightarrow{800^\circ C} TaI_4(g) + S_2(s)$$

con $0.4 < x < 0.7$. Se podrá conseguir la inserción si se utiliza un compuesto metálico alcalino altamente reductor, como el butilitio, o mediante la técnica electroquímica de **electrointercalación** (figura 23.44). Una ventaja de la electrointercalación es que resulta factible medir la cantidad de metal alcalino incorporado si se monitorea la corriente que pasa durante la síntesis (y si se usa $n_{e^-} = It/F$). También es posible distinguir la formación de una solución sólida de la formación de una fase discreta. Como se ilustra en la figura 23.45, la formación de una solución sólida se caracteriza por un cambio gradual en el potencial conforme procede la intercalación, mientras que la formación de una nueva fase discreta genera un potencial estacionario durante

[5] Las reacciones en las que la estructura de uno de los materiales sólidos de partida no se altera radicalmente se llaman reacciones topotácticas, las cuales no se limitan al tipo de química de inserción que se está discutiendo aquí. Por ejemplo, la hidratación, la deshidratación y las reacciones de intercambio iónico pueden ser topotácticas.

Tabla 23.6 Algunos compuestos de intercalación de los metales alcalinos de los calcogenuros

Compuestos	Δ/pm*
$K_{1.0}ZrS_2$	160
$Na_{1.0}TaS_2$	117
$K_{1.0}TiS_2$	192
$Na_{0.6}MoS_2$	135
$K_{0.4}MoS_2$	214
$Rb_{0.3}MoS_2$	245
$Cs_{0.3}MoS_2$	366

* Cambio en el espaciamiento interlaminar comparado con la fase relacionada MS_2.

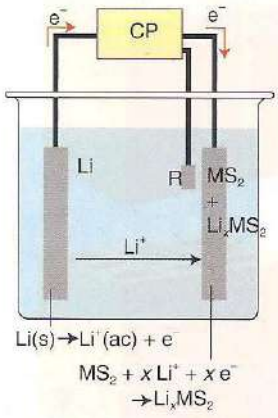


Figura 23.44 Diagrama del arreglo experimental para la electrointercalación. Como electrólito se utiliza un disolvente orgánico polar (como el carbonato de polipropileno) que contiene una sal de litio anhidra. R es un electrodo de referencia y CP un culombímetro (para medir la carga que pasa) y un controlador de potencial.

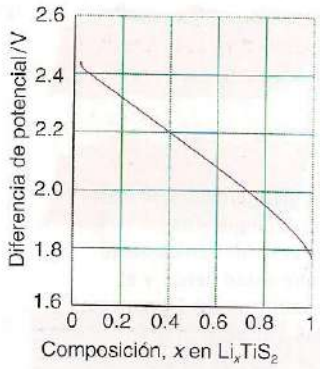


Figura 23.45 Diagrama de potencial vs. composición para la electrointercalación del litio en disulfuro de titanio. La composición, x, en Li_xTiS_2 se calcula a partir de la carga que pasa durante el trayecto de electrointercalación.

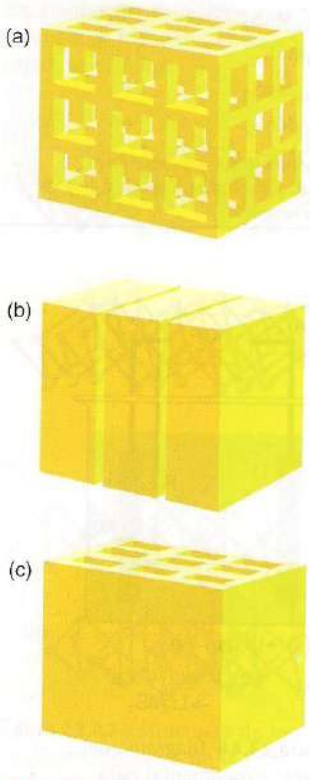


Figura 23.46 Representación esquemática de materiales anfitriones para reacciones de intercalación. (a) Anfitrión tridimensional con canales que se intercectan; (b) un compuesto en capas bidimensional, y (c) un anfitrión que contiene canales unidimensionales.

el intervalo en el que una fase sólida se convierte en la otra, seguido de un cambio abrupto en potencial cuando la reacción se completa.

Los compuestos de inserción son ejemplos de conductores mixtos electrónicos iónicos. En general, el proceso de inserción puede invertirse ya sea química o electroquímicamente. Esta reversibilidad hace posible recargar una celda de litio al remover el Li del compuesto. Dentro de una aplicación sintética ingeniosa de estos conceptos, el disulfuro en capas VS_2 previamente desconocido puede prepararse si se obtiene en primer lugar el compuesto laminar conocido $LiVS_2$ en un proceso a alta temperatura. Entonces, el Li se elimina por reacción con I_2 para producir el VS_2 laminar metaestable, que tiene la estructura del TiS_2:

$$2\,LiVS_2(s) + I_2(s) \rightarrow 2\,LiI(s) + 2\,VS_2(s)$$

Los compuestos de inserción también pueden formarse con huéspedes moleculares. Tal vez el huésped más interesante es el metaloceno $Co(\eta^5\text{-}Cp)_2$, donde $Cp = C_5H_5$ (sección 21.19), que puede incorporarse a diversos huéspedes con estructuras en capas, como el TiS_2, el $TiSe_2$ y el TaS_2, hasta unos $0.25Co(\eta^5\text{-}Cp)_2$ por cada MS_2 o MSe_2. Este límite parece corresponder al espacio disponible para formar una capa completa de $Co(\eta^5\text{-}Cp)^{2+}$. El compuesto organometálico parece sufrir oxidación en la intercalación, por lo que la energía de Gibbs favorable en esta reacción surge de la misma manera que en la intercalación metálica alcalina. En concordancia con esta interpretación, el $Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2$, que es más difícil de oxidar que su análogo de cobalto, no se intercala.

Se puede imaginar la inserción de iones en canales unidimensionales, entre planos bidimensionales del tipo que se han explicado o en canales que se intersectan para formar redes tridimensionales (figura 23.46). Aparte de la disponibilidad de una posición para que entre un huésped, el anfitrión debe proporcionar una banda de conducción de energía adecuada para captar electrones de modo reversible (o, en algunos casos, ser capaz de donar electrones al anfitrión). La tabla 23.7 ilustra que es posible una amplia variedad de anfitriones, incluidos óxidos metálicos y varios compuestos ternarios y cuaternarios. Se observa que la química de intercalación no está limitada en lo más mínimo a solamente disulfuros laminares y grafitos.

Ejemplo 23.6 Explicación de la estructura de un compuesto de intercalación por niveles

El parámetro de red del TaS_2 perpendicular a sus capas es de 569 pm y el del compuesto de intercalación $LiTaS_2$ es de 621 pm. El parámetro reticular de la composición intermedia $Li_{0.5}TaS_2$ es 1 190 pm. Explique estas observaciones.

Respuesta El $Li_{0.5}TaS_2$ es un compuesto de intercalación de "segundos niveles", esto es, en él los iones Li^+ aparecen únicamente entre capas alternantes de TaS_2. Así, la distancia de repetición en dirección perpendicular a las láminas de TaS_2 consiste en la secuencia TaS_2–TaS_2·Li·TaS_2, que es igual a 569 pm + 621 pm = 1 190 pm.

Autoevaluación 23.6 Estime el parámetro reticular del $Li_{0.25}TaS_2$, que es un compuesto de intercalación de "terceros niveles" con litio incorporado a cada tercer par de láminas TaS_2.

23.12 Fases de Chevrel

Punto clave: Una fase de Chevrel tiene una fórmula como Mo_6X_8 o $M_xMo_6S_8$, en la que el Se o el Te pueden tomar el lugar del S y el átomo intercalado de M puede ser algún metal como el Li, Mn, Fe, Cd y Pb.

Esta sección acerca de materiales sulfuro finaliza con una explicación breve de una clase interesante de compuestos ternarios reportados en primer lugar por R. Chevrel en 1971. Dichos compuestos, que ilustran la intercalación tridimensional, tienen fórmulas como el Mo_6X_8 o el $A_xMo_6S_8$; el Se o el Te pueden tomar el lugar del S y el átomo intercalado A puede ser algún metal como el Li, el Mn, el Fe, el Cd o el Pb. Los compuestos relacionados Mo_6Se_8 y Mo_6Te_8 se preparan al calentar los elementos cerca de 1 000° C. Una unidad estructural común en esta serie es el M_6S_8, que se puede ver como un octaedro de átomos M con puentes de S en sus caras o, alternativamente, como un octaedro de átomos M en un cubo de átomos S (figura 23.47). Este tipo de cluster se observa también en algunos halogenuros de los elementos tempranos del bloque *d* de los periodos 4 y 5, como el cluster $[M_6X_8]^{4-}$ encontrado en los yoduros, bromuros y dicloruros de W y Mo.

La figura 23.47 muestra que en un sólido tridimensional los clusters de Mo_6S_8 están inclinados entre sí y en relación con las posiciones ocupadas por los iones intercalados. Esta inclinación permite una interacción secundaria donadora-aceptora entre los orbitales vacantes $4d_{z^2}$ del Mo (que se proyectan hacia fuera de las caras del cubo Mo_6S_8) y un orbital dador lleno de los átomos de S de los clusters adyacentes.

Una de las propiedades físicas que ha centrado la atención en las fases de Chevrel es su superconductividad, la cual persiste hasta los 14 K en el $PbMo_6S_8$ y también en campos magnéticos muy altos, lo que es de considerable interés práctico dado que muchas aplicaciones involucran campos elevados. A este respecto, las fases de Chevrel parecen significativamente superiores a los nuevos superconductores de oxocupratos de alta temperatura. Otras aplicaciones posibles de las fases de Chevrel se encuentran en instrumentación termoeléctrica, utilizada para convertir calor en energía eléctrica, o en instrumentos que usan energía eléctrica directamente para funcionar como refrigerantes. Los materiales termoeléctricos ideales tienen buena conductividad eléctrica asociada con bajas conductividades térmicas. En las fases de Chevrel, la capacidad para incorporar varios cationes entre los bloques M_6X_8 que "repiquetean" alrededor de sus posiciones reduce la conductividad térmica del material, pero no a expensas de la conductividad electrónica.

Tabla 23.7 Algunos compuestos de intercalación tridimensionales

Fase	Composición, x
$Li_x[Mo_6S_8]$	0.65-2.4
$Na_x[Mo_6S_8]$	3.6
$Ni_x[Mo_6Se_8]$	1.8
H_xWO_3	0-0.6
H_xRe_3	0-1.36

Estructuras de esqueleto

La mayor parte de este capítulo se ha referido a estructuras derivadas de aniones compactos acompañados de iones metálicos *d* típicamente con número de coordinación 6. Muchas de estas estructuras (por ejemplo, el ReO_3, las perovskitas y el MS_2) también pueden describirse en función de poliedros enlazados en las que los octaedros de MX_6 se conectan a través de sus vértices o sus aristas para formar diversos arreglos. Para la mayoría de los metales *d* en sus estados de oxidación típicos se prefieren números de coordinación 6, pero para especies metálicas más pequeñas (por ejemplo, las de los metales 3*d* tardíos, los metales más ligeros del bloque *p* y los metaloides, como el Al y Si) es común la coordinación tetraédrica con oxígeno, lo que conduce a estructuras cuya mejor descripción está basada en tetraedros unidos de MO_4. Estas unidades tetraédricas pueden ser el único bloque estructural presente, como en las zeolitas, o pueden conectarse entre sí con octaedros de oxígeno-metal para producir nuevos tipos estructurales (figura 23.48). Muchas de estas estructuras poliédricas lugadas se conocen como **estructuras de esqueleto** o **esqueletos estructurales**.

23.13 Estructuras basadas en oxoaniones tetraédricos

Como se señaló anteriormente, los elementos capaces de formar especies tetraédricas MO_4 muy estables que pueden unirse en estructuras reticulares son los tardíos de la serie 3*d*, los metales más ligeros del bloque *p* y los metaloides. Estos iones son tan pequeños que se coordinan con fuerza a cuatro átomos de O preferentemente, en vez de buscar números de coordinación más altos; los ejemplos principales son SiO_4, AlO_4 y PO_4, aunque el GaO_4, el GeO_4, el AsO_4, el BO_4, el BeO_4, el LiO_4, el $Co(II)O_4$ y el ZnO_4 son muy conocidos en estos tipos estructurales. Otras unidades tetraédricas que se han encontrado claramente en estructuras reticulares incluyen el

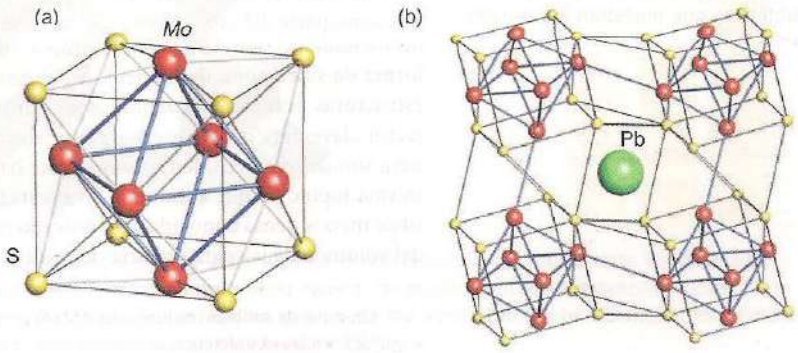


Figura 23.47 (a) Unidad de Mo_6S_8 presente en una fase de Chevrel $Pb_xMo_6S_8$ y (b) estructura de una fase de Chevrel que muestra las unidades de Mo_6S_8 inclinadas que forman un cubo ligeramente distorsionado alrededor de un átomo de Pb. Un átomo de Mo en un cubo puede actuar como el aceptor de un par de electrones donados por un átomo S en una jaula vecina.

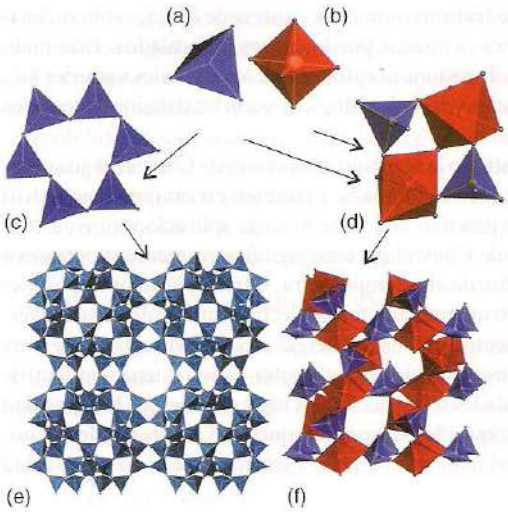


Figura 23.48 Las unidades tetraédricas (a) y octaédricas (b) están unidas a través de sus vértices para formar unidades más grandes, llamadas unidades de construcción secundarias, como la (c) y (d), que a su vez se puentean a través de sus vértices para formar las estructuras de esqueleto, como (e) y (f).

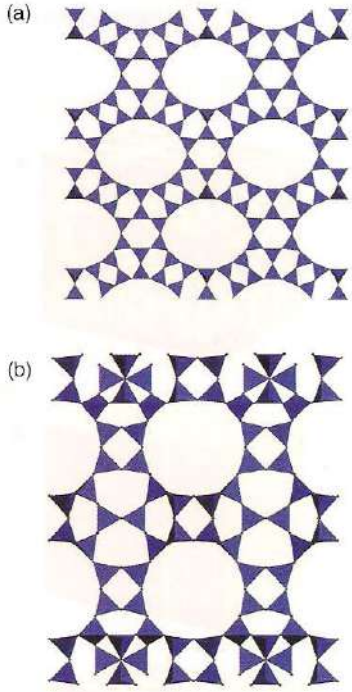


Figura 23.49 Representaciones del (a) UTD-1 y (b) ITQ-7 como tetraedros conectados de zeolitas sintéticas que muestran los canales principales.

$Ni(II)O_4$, el $Cu(II)O_4$ y el InO_4. Este texto se concentra en las estructuras derivadas de las unidades encontradas más comúnmente en las zeolitas, los aluminofosfatos y los fosfatos.

(a) Química contemporánea de zeolitas

Puntos clave: Continúan sintetizándose nuevas estructuras de esqueleto de zeolita mediante el uso de moléculas plantilla complejas; algunas aplicaciones importantes de las zeolitas son la adsorción de gas y el intercambio de iones.

El papel que desempeñan los agentes directores de estructura en la síntesis de materiales zeolíticos se explicó en la sección 13.13. Siguiendo el descubrimiento de un gran número de nuevas estructuras microporosas a partir de la década de 1950, muchas de las cuales fueron preparadas en el laboratorio con plantillas orgánicas, trabajos más recientes sobre zeolitas se han dirigido hacia el estudio sistemático de relaciones plantilla-esqueleto. Estos estudios pueden dividirse en dos categorías principales: el entendimiento de la interacción entre el esqueleto y la plantilla por medio de modelos computacionales y los experimentos (sección 25.14) y el diseño de plantillas con geometrías específicas para dirigir la formación de zeolitas con tamaños de poro y conectividades particulares.

Un área particular que ha llegado a ser el foco de mucha atención es el uso de moléculas orgánicas y organometálicas voluminosas como plantillas en la búsqueda de nuevas estructuras de poros muy grandes. Este enfoque ha sido utilizado para hacer los primeros materiales zeolíticos que contienen canales de 14 anillos.[6] Así, la sílice microporosa UTD-1 (figura 23.49) se prepara utilizando un metaloceno de cobalto de bis-ciclopentadienilo permetilado, y el CIT-5 de sílice (de estructura tipo CFI) se prepara con una amina policíclica y litio. Se han sintetizado aminas más complejas con el objeto de utilizarlas como plantillas en la síntesis de zeolitas y para obtener geometrías porosas deseables. La adición de fluoruros en el gel precursor de la zeolita mejora las rapideces de reacción y actúa como plantilla para algunas de las unidades jaula más pequeñas, por ejemplo donde los arreglos de tetraedros conectados de TO_4 ubicados en los vértices de un cubo rodean a un ion F^- central.

Como parte del crecimiento global en el número de zeolitas sintéticas conocidas, ha habido un incremento significativo en la proporción de las que pueden prepararse (esencialmente) en forma de sílice pura, de manera que se conoce más de una veintena de tipos estructurales de estructuras polimórficas zeolíticas de sílice. El uso de bajas proporciones de H_2O/SiO_2 es un factor clave para producir estos materiales y las nuevas fases "de sílice" producidas de esta manera son de una densidad inusualmente baja; por ejemplo, un entramado de sílice pura con la misma topología que el mineral chabacita, $Ca_{1.85}(Al_{3.7}Si_{8.3}O_{24})$, es la estructura polimórfica de sílice menos densa conocida, con únicamente —de acuerdo con el radio atómico normal— 46% del volumen de la celda unitaria ocupado.

[6] Un canal de anillo-n (en este caso $n = 14$) se refiere al número de unidades tetraédricas (MO_4) unidas entre sí que definen la circunferencia del canal; cuanto mayor sea n, mayor será el diámetro del canal.

La determinación experimental de la ubicación de las moléculas plantilla por rayos X y difracción de neutrones ha demostrado ser importante para establecer relaciones plantilla-esqueleto. Ejemplos de tal trabajo incluyen establecer la ubicación de los iones plantilla en la fluoruro-silicalita en las intersecciones de los canales (figura 23.50). Estos enfoques para la determinación estructural se utilizan por lo general en conjunto con el modelado por computadora (sección 6.13).

Mucha de la atención dirigida a las nuevas zeolitas se enfoca a obtener tamaños cada vez mayores de poro o una geometría particular de éste, con el objetivo temporal de mejorar sus propiedades catalíticas (sección 25.14). Por ejemplo, mayores tamaños de poro permitirían a moléculas orgánicas más complejas y más grandes desarrollar transformaciones dentro de la cavidad de la zeolita; sin embargo, también se deben considerar las otras principales aplicaciones de las zeolitas, que son como adsorbentes para pequeñas moléculas y como intercambiadoras de iones. Las zeolitas son excelentes adsorbentes para la mayoría de moléculas pequeñas como el H_2O, NH_3, el H_2S, el NO_2, el SO_2 y el CO_2, hidrocarburos lineales y ramificados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes y cetonas en fase líquida o gaseosa. Se pueden utilizar zeolitas con diferentes tamaños de poro para separar mezclas de moléculas con base en el tamaño, y esta aplicación es la que les ha dado el nombre de **mallas moleculares**. Mediante la selección correcta del poro de la zeolita, es posible controlar la velocidad de difusión de varias moléculas con diámetros efectivos diferentes, llevando a cabo la separación y purificación. La figura 23.51 ilustra esquemáticamente esta aplicación.

Las aplicaciones industriales de las zeolitas para la separación y purificación incluyen procesos de refinación del petróleo, en los que se utilizan para eliminar agua, CO_2, cloruros y mercurio, la desulfurización del gas natural (en la cual la eliminación del H_2S y otros compuestos sulfurosos protegen los ductos de transmisión y remueven el olor indeseable en las casas), la

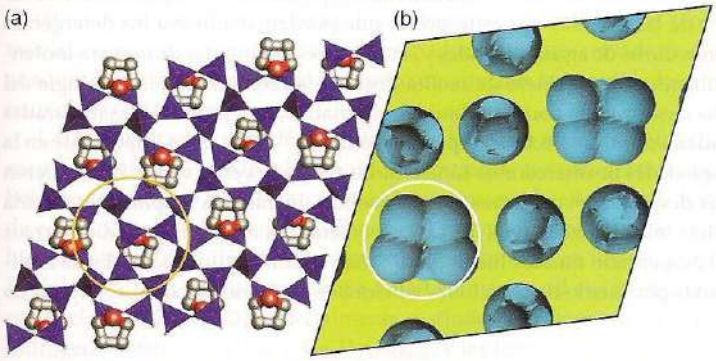


Figura 23.50 (a) Posición calculada y experimental de un catión pirrolidinio en una zeolita en las cavidades; (b) diagrama reticular con modelos de esfera de la misma estructura que muestra cómo la forma de las cavidades reproduce la forma de la plantilla del catión de la amina.

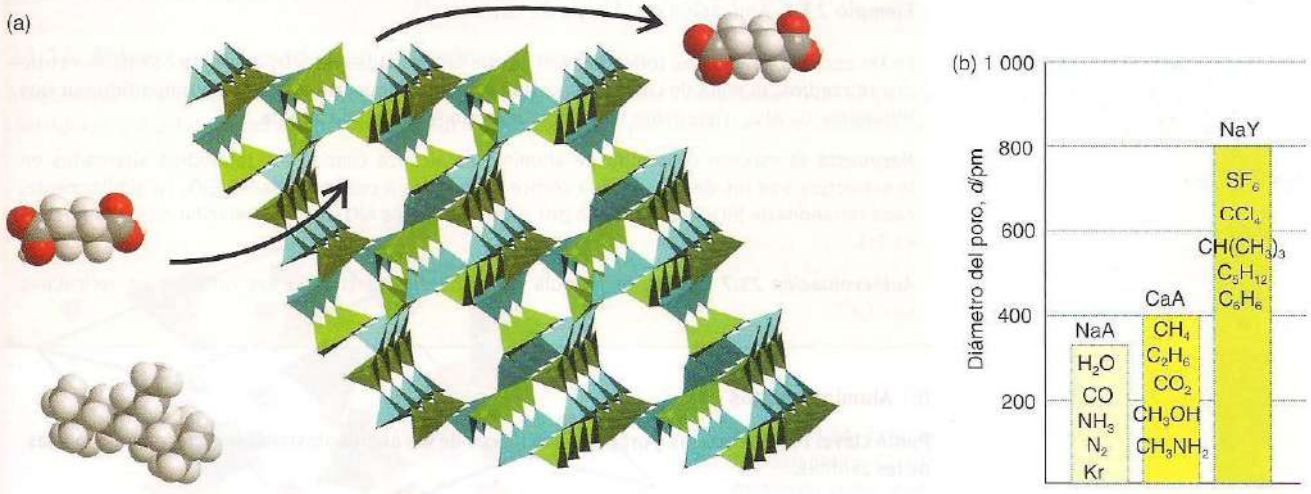


Figura 23.51 Uso de estructuras de zeolita porosas para la separación de moléculas de varios tamaños. (a) Únicamente las moléculas más pequeñas pueden difundirse hacia dentro y después hacia fuera del poro de la zeolita, de modo que una membrana de este material puede utilizarse para separar esta mezcla. (b) Tamaño molecular máximo que puede ser adsorbido dentro de varios diámetros para el canal de la zeolita. El NaY es foujacita, similar a la malla molecular X de la tabla 13.7.

eliminación de H_2O y CO_2 del aire antes de la licuación, la separación por destilación criogénica y el secado y supresión de olores de productos farmacéuticos. Un área de importancia creciente es la separación del aire en sus principales componentes por medio de métodos no criogénicos. Muchas zeolitas deshidratadas adsorben en sus poros más vigorosamente al N_2 que al O_2, por lo que si se pasa el aire sobre una cama de zeolita a presiones controladas será posible producir oxígeno de más de 95% de pureza. Zeolitas como la NaX (la forma de sodio-intercambiado de una zeolita rica en aluminio de la estructura tipo X)[7] y la CaA (una forma de calcio-intercambiado de esqueleto de zeolita de estructura tipo A) se desarrollaron originalmente para este propósito. La selectividad del proceso puede mejorarse mucho intercambiando una selección de cationes de los poros de la zeolita y modificando así las dimensiones de los sitios en los cuales se adsorben las moléculas de nitrógeno y oxígeno. Así, las formas intercambiadas de litio, calcio, estroncio y magnesio de las estructuras tipo faujacita (FAU, tipo X) y Linde tipo A (LTA) se utilizan ahora muy eficientemente en este proceso.

Las excelentes propiedades de intercambio iónico de las zeolitas provienen de sus estructuras abiertas y su capacidad para atrapar cantidades significativas de cationes selectivamente dentro de estos poros. Las altas capacidades de intercambio iónico son consecuencia del gran número de cationes intercambiables. Esto es especialmente cierto en aquellas zeolitas con una alta proporción de Al en la retícula, que incluye las zeolitas con las topologías de LTA y gismondina (GIS), que tienen la relación más alta posible Si:Al de 1:1. La selectividad de intercambio iónico ha conducido a una aplicación importante de las zeolitas como **builder** en detergentes de lavandería, donde se utilizan para remover los iones duros de Ca^{2+} y Mg^{2+} y reemplazarlos con iones blandos como el Na^+. Los fosfatos, que también pueden usarse como *builders*, han sido el objeto de preocupaciones ambientales ligadas al crecimiento rápido de algas y la eutroficación de aguas naturales (sección 5.14). Partículas esféricas de zeolitas LTA de la forma de Na, con un diámetro de unos pocos micrómetros, son lo suficientemente pequeñas como para atravesar las aberturas de los tejidos de las prendas de vestir, por lo que pueden añadirse a los detergentes para eliminar los cationes duros de aguas naturales y ser entonces eliminadas de manera inofensiva hacia el medio ambiente. Un esqueleto de zeolita distinto, la zeolita P, con la topología del esqueleto del GIS, se ha desarrollado como un builder alternativo, con propiedades mejoradas asociadas a su extremadamente alta selectividad para los iones Ca^{2+}. Otra tarea importante en la que se explotan las propiedades de intercambio iónico de las zeolitas es en la captura y remoción de radionúclidos de los desperdicios nucleares. Varias zeolitas, incluida la ampliamente usada clinoptilolita, tienen altas selectividades para los cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos más grandes, que en el desperdicio nuclear incluyen al ^{137}Cs y al ^{90}Sr (figura 23.52). Estas zeolitas pueden ser vitrificadas por medio de reacciones adicionales con óxidos, como se explica en la sección 23.9.

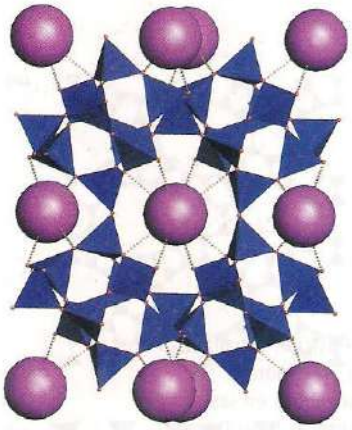


Figura 23.52 Estructura de clinoptilolita que resalta la relación entre los iones Cs^+ atrapados, mostrados como esferas con radio iónico 180 pm, y el esqueleto.

Ejemplo 23.7 Aplicación de la regla de Lowenstein

En las zeolitas, en las que todos los vértices de las unidades de SiO_4 y AlO_4 se comparten entre dos tetraedros, la regla de Lowenstein establece que ningún átomo de O es compartido por dos tetraedros de AlO_4. Determine la máxima relación Al:Si en una zeolita.

Respuesta El máximo contenido de aluminio se alcanza cuando los tetraedros alternados en la estructura son los de AlO_4 y cada vértice se conecta a cuatro unidades SiO_4 (y, similarmente, cada tetraedro de SiO_4 está rodeado por cuatro unidades AlO_4). Así, la relación más alta posible es 1:1.

Autoevaluación 23.7 Escriba la fórmula de dicha zeolita cuando los cationes no reticulares son Ca^{2+}.

(b) Aluminofosfatos

Punto clave: Las estructuras y propiedades físicas de los aluminofosfatos se parecen mucho a las de las zeolitas.

La equivalencia estructural y electrónica de dos tetraedros de sílice (SiO_4) y la unidad aluminofosfato (AlO_4PO_4) pueden reconocerse en los compuestos simples de SiO_2 y $AlPO_4$, que adop-

[7] Las menciones de algunas zeolitas se especifican en la tabla 13.7.

tan un intervalo similar de estructuras polimórficas densas, incluida la estructura de cuarzo. El desarrollo de zeolitas de alto contenido de Si, que son efectivamente polimorfos de sílice, llevó a su vez al descubrimiento de las estructuras de esqueleto de aluminofosfato (ALPO) basadas en una mezcla 1:1 de tetraedros de AlO_4 y PO_4; el $AlPO_4$ tiene la misma estructura que el cuarzo (SiO_2), pero con un arreglo alternante de átomos de Al y Si en los centros de los tetraedros. Se ha desarrollado una amplia variedad de ALPO que asemejan a las zeolitas en, por ejemplo, su síntesis en condiciones hidrotermales (aunque en condiciones ácidas, más que en las condiciones básicas utilizadas para la zeolitas) y en sus propiedades catalíticas y de adsorción. De nuevo, las plantillas de moléculas orgánicas se diseñan y utilizan para preparar muchas estructuras diferentes de ALPO, como las que tienen los códigos de estructura VPI (con un gran canal formado a partir de 18 tetraedros de AlO_4/PO_4), DAF, CIT y STA (figura 23.53). Aunque los esqueletos de aluminofosfato son neutros, la sustitución de Al^{3+} o P^{5+} con iones metálicos de menor carga conduce a la formación de "catalizadores ácidos sólidos" que pueden, por ejemplo, convertir metanol en hidrocarburos selectivamente. La incorporación de cobalto y manganeso, ambos con propiedades redox, en esqueletos de ALPO conduce a materiales que pueden utilizarse para la oxidación de los alcanos.

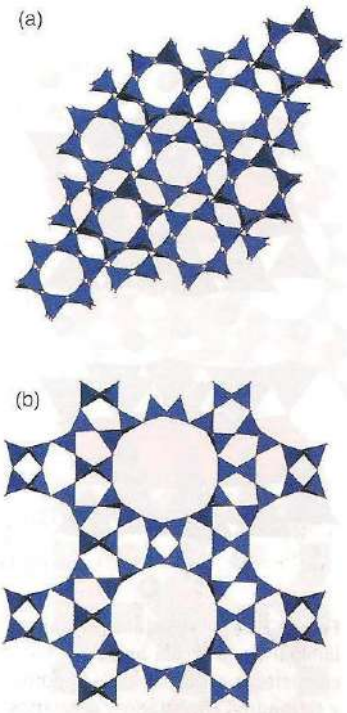


Figura 23.53 Los esqueletos, formados a partir de oxotetraedros conectados, de (a) DAF y (b) CIT. En cada caso, se destacan los canales principales presentes y se muestra la estructura a lo largo de ellas.

(c) Fosfatos y silicatos

Punto clave: Los hidrogenofosfatos de calcio son materiales inorgánicos utilizados en la formación de huesos.

Las complejidades de la química de los silicatos y la inmensa cantidad de formas en las que los tetraedros de SiO_4 pueden unirse entre sí en silicatos cristalinos y en algunos vidrios se han explicado en las secciones 13.13 y 23.9. En combinación con otras unidades tetraédricas, como el AlO_4, se vuelve posible una amplia gama de otras estructuras como la de los aluminosilicatos sintéticos y los naturales, incluidos los feldespatos, las arcillas y las zeolitas. Otro oxoanión tetraédrico que se incorpora frecuentemente a los materiales reticulares es el grupo fosfato, PO_4^{3-}, aunque, como se verá en la próxima sección, muchas otras unidades tetraédricas también forman dichas estructuras.

Las estructuras simples de los fosfatos se describen en la sección 14.10 y se forman generalmente a partir de tetraedros PO_4 unidos en cadenas, cadenas entrecruzadas y unidades cíclicas. Sólo se considerará un fosfato metálico con mayor detalle en este texto, el hidrogenofosfato de calcio, y materiales similares. El mineral principal presente en los huesos y los dientes es la hidroxiapatita, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$, cuya estructura consiste en iones Ca^{2+} coordinados por grupos PO_4^{3-} y OH^- para producir una estructura tridimensional rígida (figura 23.54). El mineral apatita es el $Ca_5(OH,F)(PO_4)_3$ parcialmente sustituido por fluoruro. Biominerales parecidos son el hidrogenofosfato octacálcico, $Ca_8H_2(PO_4)_6$, y las formas amorfas del mismo fosfato de calcio. Los biominerales se explican con más detalle en la sección 24.15 y en el capítulo 26.

23.14 Estructuras basadas en octaedros y tetraedros

Muchos metales adoptan una coordinación octaédrica MO_6 en sus compuestos oxo. Se puede considerar que esta unidad estructural poliédrica está formada por iones metálicos localizados

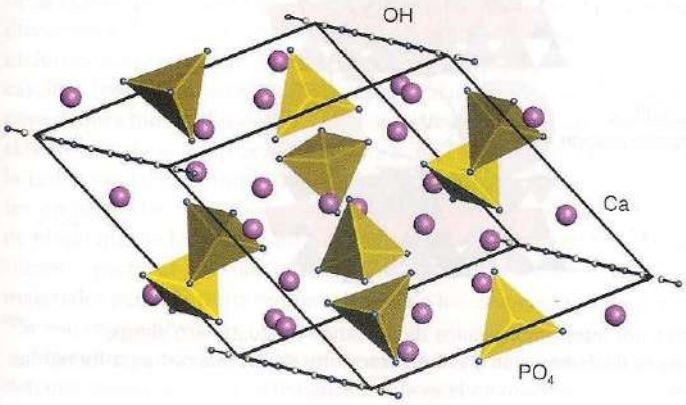


Figura 23.54 Estructura de la hidroxiapatita, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$, mostrada como iones Ca^{2+} coordinados por iones OH^- y fosfato (mostrado como tetraedros) en una sólida estructura tridimensional.

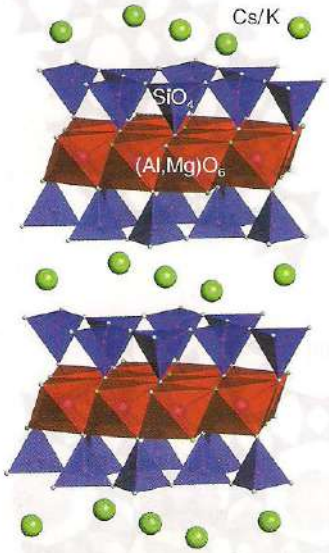


Figura 23.55 Estructuras en forma laminar de la arcilla hectorita, consistente en capas de octaedros y tetraedros conectados, centrados típicamente en Al, Si o Mg y separados por cationes como el K^+ o el Cs^+.

en los huecos octaédricos de un arreglo iónico compacto de óxidos en, por ejemplo, el MgO, con la estructura de sal gema. La unidad poliédrica de construcción MO_6 también puede incorporarse a estructuras de tipo reticular, generalmente en combinación con especies oxo-tetraédricas.

(a) Arcillas, arcillas pilareadas e hidróxidos dobles laminares

Punto clave: Las estructuras laminares, encontradas en muchos hidróxidos metálicos y arcillas, pueden construirse a partir de octaedros y tetraedros oxo metálicos conectados.

Los diámetros de los poros más grandes encontrados en zeolitas sintéticas son del orden de 1.2 nm. En un intento por incrementar este diámetro y permitir que mayores moléculas sean absorbidas en estructuras inorgánicas, los químicos han reconsiderado los materiales mesoporosos (sección 24.13) y estructuras producidas por "apilado" (esto es, al apilar y conectar entre sí materiales tridimensionales). La naturaleza bidimensional de muchos disulfuros de metales *d* y algunos de sus compuestos de intercalación se explicó en las secciones 8.9 y 23.11. Cuando se aplican reacciones similares de intercalación a aluminosilicatos de arcillas, se pueden sintetizar materiales con poros grandes.

Arcillas como la hectorita y la montmorillonita tienen estructuras laminares como las mostradas en la figura 23.55. Las láminas están compuestas de octaedros de MO_6 y tetraedros de TO_4, que comparten vértices y aristas. Los átomos metálicos, M y T, contenidos dentro de las láminas, que tienen una carga global negativa, son típicamente el silicio y el aluminio; a su vez,. iones pequeños y doblemente cargados, como el Li^+ y el Mg^{2+}, ocupan posiciones entre las láminas. Estos cationes interlaminares suelen estar hidratados y pueden ser reemplazados fácilmente por intercambio iónico. Otros materiales similares son los *hidróxidos dobles laminares* con estructuras similares a las del $Mg(OH)_2$, que es el mineral natural brucita.

En el apilado de arcillas, las especies intercambiadas hacia la región interlaminar se seleccionan por su tamaño. Iones como los alquilamonio y los hidroxometal polinucleares pueden reemplazar al metal alcalino, como se muestra esquemáticamente en la figura 23.56. Las especies apiladas más utilizadas son del tipo hidróxido polinuclear e incluyen el $Al_{13}O_4(OH)_{28}^{3+}$, el $Zr_4(OH)_{16-n}^{n+}$ y el $Si_8O_{12}(OH)_8$; el primero consiste en un tetraedro central de AlO_4 rodeado por iones aluminio coordinados octaédricamente en forma de especies $Al(O,OH)_6$. El proceso de apilado puede ser seguido por difracción de rayos X de polvos, dado que genera expansión del espaciamiento entre las láminas, lo que lleva a un incremento en el parámetro reticular *c*.

Una vez que un ion como el $Al_{13}O_4(OH)_{28}^{3+}$ ha sido incorporado interlaminarmente, el calentamiento de la arcilla modificada origina su deshidratación y la unión del ion a las capas (figura 23.56). El producto resultante es una arcilla apilada con una estabilidad térmica excelente hasta

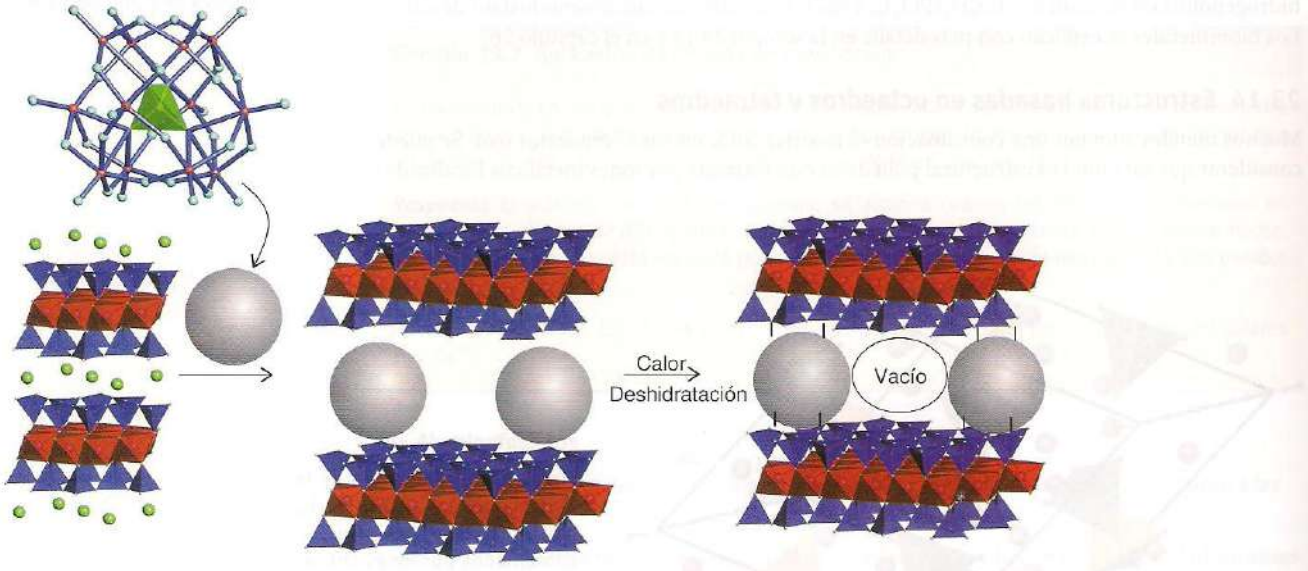


Figura 23.56 Representación esquemática del apilado de una arcilla por intercambio iónico de un catión monoatómico simple interlaminar con un hidroxometalato polinuclear grande, seguido de la deshidratación y entrecruzameinto de las láminas para formar las cavidades.

al menos 500° C. La región interlaminar expandida puede ahora absorber moléculas grandes en la misma forma que las zeolitas; sin embargo, debido a que la distribución de los iones apilados interlaminares es difícil de controlar, las estructuras de arcilla apiladas son menos regulares que las de las zeolitas. A pesar de esta falta de uniformidad, las arcillas apiladas han sido ampliamente estudiadas por su potencial como catalizadores, ya que actúan en forma similar a las zeolitas, como catalizadores ácidos que promueven isomerización y deshidratación.

(b) Avances en química inorgánica de esqueletos reticulares

Punto clave: Se puede obtener una gran variedad de estructuras a partir de poliedros conectados y, con el uso de plantillas, llegar a esqueletos porosos importantes.

El extenso desarrollo de aluminosilicatos y zeolitas ha motivado a los químicos inorgánicos sintéticos a buscar tipos estructurales similares a partir de otros tetraedros y poliedros octaédricos para utilizarlos en intercambio iónico, absorción y catálisis. El uso de poliedros diferentes y mayores proporciona mayor flexibilidad a las topologías reticulares y existe también potencial para incorporar iones metálicos *d* con sus correspondientes propiedades de color, propiedades redox y magnetismo. Las especies tetraédricas que han sido incorporadas en tales retículas, así como los grupos fosfato, aluminato y sílicato mencionados anteriormente, incluyen el ZnO_4, el AsO_4, el CoO_4, el GaO_4 y el GeO_4. Las unidades octaédricas están basadas fundamentalmente en metales *d* y los metales más pesados y grandes de los grupos 13 y 14. También aparecen otras unidades poliédricas como las pirámides cuadradas de coordinación cinco, aunque menos frecuentemente.

Los análogos de las zeolitas se denominan **zeotipos**. Tamaños de anillo mayores a 12 átomos tetraédricamente coordinados fueron vistos en primer lugar en sistemas metalofosfatos, y se han podido obtener estructuras con 20 y 24 tetraedros conectados. Los aluminofosfatos fueron los primeros esqueletos microporosos sintetizados que contienen poliedros con números de coordinación mayores a cuatro. Actualmente, se conocen bien otros llamados **esqueletos hipertetraédricos**, como las familias del titanosilicato (que tienen posiciones Si de coordinación cuatro y Ti de coordinación cinco y seis) y una serie de mallas moleculares octaédricas basadas en unidades conectadas de MnO_6.

Buenos ejemplos de esta familia estructural son los zeotipos de titanosilicato, construidos a partir de tetraedros de SiO_4 y varios poliedros de TiO_n con $n = 4$-6. Dichos compuestos se preparan bajo condiciones hidrotermales similares a las utilizadas para sintetizar muchas zeolitas, pero usando una fuente de titanio, como el $TiCl_4$ o el $Ti(OC_2H_5)_4$, que se hidroliza en las condiciones básicas de la autoclave. También pueden emplearse plantillas en este medio, las cuales actúan como unidades directoras de la estructura que dan lugar a tamaños y geometrías de poro particulares. En una reacción típica, el titanosilicato ETS-10 (TitanoSilicato 10 de Engelhard) se prepara mediante la reacción de $TiCl_4$, sílicato de sodio, hidróxido de sodio y a veces una plantilla como el bromuro de tetraetilamonio, en una autoclave sellada de politetrafluoroetileno alineado a temperaturas entre 150 y 230° C. La cantidad de titanosilicatos continúa aumentando, pero vale la pena considerar con mayor detalle dos materiales, el ETS-10 y el $Na_2Ti_2O_3SiO_4{\cdot}2H_2O$, como ejemplos específicos de este tipo de material.

El ETS-10 es un material microporoso construido a partir de octaedros TiO_6 y tetraedros SiO_4, con los grupos TiO_6 conectados entre sí en forma de cadenas (figura 23.57). La estructura tiene anillos de 12 miembros (esto es, poros formados por 12 unidades de poliedros) en las tres direcciones. El $Na_2Ti_2O_3SiO_4{\cdot}2H_2O$ también tiene octaedros de TiO_6, pero en esta estructura dichos octaedros forman grupos con cuatro unidades TiO_6 conectadas por unidades tetraédricas SiO_4 (vease figura 23.48). Esta conectividad da lugar a grandes poros octagonales que contienen iones hidratados de Na^+. Este compuesto, al igual que varios otros titanosilicatos (como el titanosilicato de hidrógeno y potasio, $K_3H(TiO)_4(SiO_4)_3{\cdot}4H_2O$, que es un análogo sintético de la farmacosiderita natural (figura 23.57), muestra propiedades de intercambio iónico excelentes, en particular con cationes grandes, los cuales reemplazan al Na^+ con una gran selectividad, de modo que, por ejemplo, los iones Cs^+ y Sr^{2+} pueden extraerse hacia la estructura del titanosilicato a partir de sus soluciones diluidas. Esta capacidad ha conducido al desarrollo de dichos materiales para suprimir radionucleidos de los desperdicios nucleares, en los que el ^{137}Cs y el ^{90}Sr son muy activos.

Una gran gama de estructuras de esqueleto ha sido reportada en años recientes. Uno de los sistemas estudiados más sistemáticamente es el de numerosas fases fluoruro galofosfato, en las

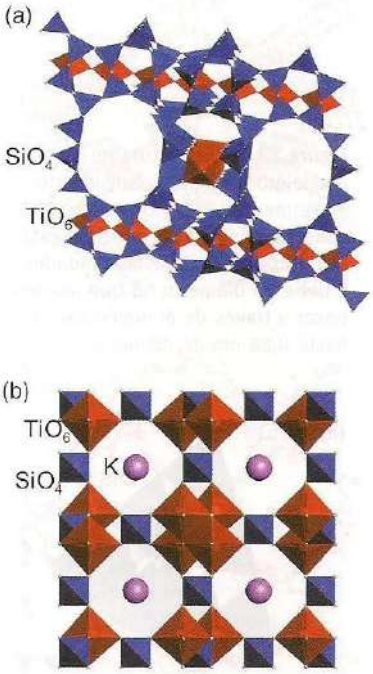


Figura 23.57 Estructuras de (a) titanosilicato ETS-10, construido a partir de cadenas de octaedros de TiO_6 (en rojo) conectados por medio de tetraedros de SiO_4 (en azul) y (b) $K_3H(TiO)_4(SiO_4)_3{\cdot}4H_2O$, análogo sintético de la farmacosiderita natural; los iones K^+ se muestran como esferas color magenta.

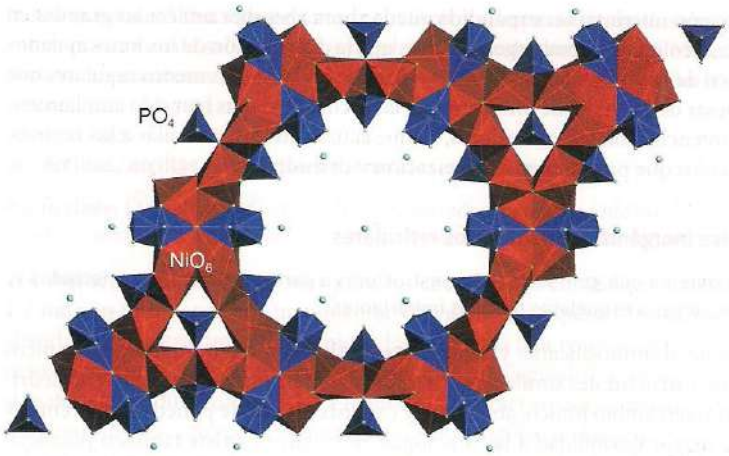


Figura 23.58 Estructura de esqueleto del VSB-1, consistente en tetraedros PO_4 y octaedros NiO_6 conectados. El canal principal está acotado por 24 de estas unidades y tiene un diámetro tal que pueden pasar a través de él moléculas de hasta 0.88 nm de diámetro.

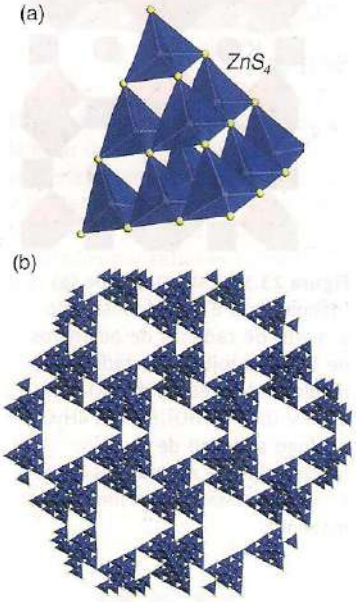


Figura 23.59 (a) Unidad supertetraédrica aislada de estequiometría $Zn_{10}S_{20}$ formada a partir de ZnS_4 individuales tetraédricos. (b) Estas unidades supertetraédricas pueden conectarse entre sí como bloques de construcción para formar grandes estructuras tridimensionales porosas.

que se ha identificado el papel que desempeñan varios parámetros de síntesis en el resultado de ésta. Por ejemplo, se ha encontrado que el pH tiene un papel importante y complejo, al influir en la naturaleza de las fases, la hidratación de la amina que funciona como plantilla, y la naturaleza y tipo de conexión de los poliedros que rodean al metal.

Mucho del objetivo del trabajo reciente en estructuras de esqueleto porosas ha sido incorporar iones metálicos *d*. Los materiales sintetizados incluyen fluorofosfatos antiferromagnéticos porosos de hierro(III) con temperaturas de Néel en el intervalo de 10-40 K. Estas temperaturas son relativamente altas para clusters de hierro unidos por grupos fosfato e indica la presencia de interacciones magnéticas moderadamente fuertes. Se han podido preparar fosfatos de níquel(II), titanio(IV), vanadio(V) y cobalto(II) zeotípicos, incluido el material conocido como VSB-1, que fue el primer sólido microporoso con túneles anulares de 24 miembros y es simultáneamente poroso, magnético y un intercambiador iónico (figura 23.58).

Otras dos áreas en las que existe un rápido crecimiento de investigación en estructuras reticulares son los materiales basados en sulfuros y el uso de moléculas orgánicas pequeñas para unir los átomos metálicos, lo cual da **esqueletos metalo-orgánicos**. La coordinación tetraédrica es común en la química de los sulfuros metálicos simples, como se vio en la explicación del ZnS en la wurzita y la esfalerita (sección 3.9), y algunos compuestos se pueden ver como contenedores de fragmentos conectados de estas estructuras conocidas como **clusters supertetraédricos**. Por ejemplo, el $[N(CH_3)_4]_4[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$ contiene la unidad supertetraédrica aislada $Zn_{10}S_{20}$ terminada por grupos fenilo (figura 23.59).

Los esqueletos metalo-orgánicos tienen estructuras basadas en ligantes orgánicos bidentados o polidentados entre los átomos metálicos. Ejemplos de ligantes simples utilizados para construir estas retículas usualmente porosas son el CN^-, nitrilos, aminas y carboxilatos. A la fecha se han producido cientos de tales compuestos, incluidos esqueletos con carga positiva y aniones de balance en las cavidades, por ejemplo, el Ag(4,4′-bipy)·NO_3, y retículas eléctricamente neutras, como el Zn_2(1,3,5-bencentricarboxilato)·NO_3·H_2O·C_2H_5OH, del cual las moléculas de H_2O pueden removerse en forma reversible. Los compuestos tienen propiedades y aplicaciones análogas a las de las zeolitas (figura 23.60).

Pigmentos inorgánicos

En la sección 23.7 se explica que la adopción de una posición tetraédrica por el Co(II) en la espinela $CoAl_2O_4$ y el color resultante azul profundo conduce a su uso como pigmento. Muchos sólidos inorgánicos tienen colores intensos y se utilizan como pigmentos en tintas colorantes, plásticos, vidrios y barnices. Mientras que muchos compuestos orgánicos insolubles (por ejemplo, el pigmento C.I. Rojo 48, que es 4-((5-cloro-4-metil-2-sulfofenil)azo)-3-hidroxi-2-naftalencarboxílato de calcio) se utilizan también como pigmentos, los materiales inorgánicos suelen tener ventajas asociadas con su estabilidad química, luminosa y térmica. Los pigmentos fueron desarrollados inicialmente a partir de compuestos naturales, como los óxidos de hierro hidratados, los óxidos de manganeso, el carbonato de plomo, el bermellón (HgS), el orpimente (As_2S_3) y los carbonatos de cobre. Dichos compuestos eran usados incluso en las pinturas rupestres. Los pigmentos sintéticos, que por lo general son análogos de compuestos que aparecen

en forma natural, fueron desarrollados por algunos de los primeros químicos y alquimistas, y los primeros químicos sintéticos fueron probablemente los que se dedicaban a preparar pigmentos. Así, el pigmento azul egipcio ($CaCuSi_4O_{10}$) era hecho de arena, carbonato de calcio y minerales de cobre desde hace 3000 años. Este compuesto y un análogo estructural, el azul de China ($BaCuSi_4O_{10}$), hecho por primera vez hace unos 2500 años, posee una estructura que contiene iones cuadrados planos de cobre(II) rodeados por grupos de Si_4O_{10} (figura 23.61). Los pigmentos inorgánicos continúan siendo importantes materiales comerciales y en esta sección se sintetizan algunos de los avances recientes en dicho campo.

Además de producir los colores de pigmentos inorgánicos como resultado de la absorción y reflexión de la luz visible, algunos sólidos son capaces de absorber energía de otras longitudes de onda (o tipo, por ejemplo: rayos de electrones) y emitir luz en la región del visible. A esta **luminiscencia** se atribuyen las propiedades de los fósforos inorgánicos, como se explica en el cuadro 23.3.

23.15 Pigmentos de color

Punto clave: Pueden generarse colores intensos en sólidos inorgánicos a través de transiciones *d-d*, de transferencia de carga (y la análoga transferencia electrónica entre bandas) o de transferencia de carga de intervalencia.

El color azul del $CoAl_2O_4$ y del $CaCuSi_4O_{10}$ surge de la presencia de transiciones *d-d* en la porción del visible del espectro electromagnético. El color característico intenso del aluminato de cobalto es resultado de tener una posición tetraédrica para el ion metálico, que elimina la restricción de la regla de selección de Laporte para las simetrías octaédricas (sección 19.6). Las estabilidades térmica y química se deben a la ubicación del ion Co^{2+} en el arreglo compacto de los óxidos. Otros pigmentos inorgánicos con colores basados en transiciones *d-d* incluyen al TiO_2 con incrustaciones de níquel (amarillo) y el $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ (verde). El color también surge en muchos compuestos inorgánicos a partir de la transferencia de carga (sección 19.5) o lo que suele ser un proceso electrónicamente equivalente en sólidos, la promoción de un electrón de una banda de valencia (derivado en esencia de orbitales del anión) en una banda de conducción (originada a partir de los orbitales metálicos). Los pigmentos de transferencia de carga incluyen compuestos como el cromato de plomo ($PbCrO_4$), que contienen el anión cromato(VI) amarillo-naranja, y el $BiVO_4$ con el anión vanadato(V) amarillo. El CdS (amarillo) y el CdSe (rojo) adoptan la estructura de la wurzita y el color surge a partir del llenado de la banda de valencia (que se deriva fundamentalmente de los orbitales *p* del calcogenuro) a orbitales basados sobre todo en cadmio. Para un material con una brecha entre bandas de 2.4 eV (como para el CdS a 300 K), estas transiciones aparecen como una amplia absorción correspondiente a longitudes de onda menores a 515 nm; así, el CdS es amarillo brillante al ser absorbida por completo la parte azul del espectro visible. Para el CdSe, el ancho de banda es más pequeño debido a las mayores energías de los orbitales 4*p* del Se y el eje de absorción se recorre a energías menores. Como resultado, sólo la luz roja no es absorbida por el material. En algunos compuestos de valencia mixta, la transferencia electrónica entre centros metálicos con cargas diferentes puede aparecer también en la región del visible, y como esas transferencias se permiten completamente, suelen dan lugar a coloridos intensos. El azul de Prusia, $Fe(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3$ (figura 23.62), es uno de dichos compuestos y su color azul oscuro ha conducido a su amplio uso en tintas.

Los radicales inorgánicos usualmente tienen transiciones electrónicas de baja energía que pueden aparecer en la región visible. Dos ejemplos son el NO_2 (café) y el ClO_2 (amarillo). Un pigmento inorgánico se basa en un radical inorgánico, pero debido a la alta reactividad asociada normalmente con los compuestos del grupo principal que contienen electrones no apareados, esta especie está atrapada dentro de una jaula de zeolita. Así, el pigmento ultramarino azul real, que es un análogo sintético al de la piedra preciosa natural lapizlázuli, tiene la fórmula idealizada $Na_8[SiAlO_4]_6 \cdot (S_3)_2$ y contiene el radical aniónico polisulfuro S_3^- ocupando una jaula de sodalita formada por el esqueleto de aluminosilicato (figura 23.63).

Los desarrollos actuales en química de pigmentos inorgánicos se centran en encontrar reemplazos a algunos de los materiales amarillos y rojos que contienen metales pesados, como el cadmio y el plomo. Aunque estos materiales no son tóxicos por sí mismos, como resultan muy estables y el metal es difícil de lixiviar en el ambiente, su síntesis y eliminación pueden tornarse problemáticas. Los compuestos que han sido investigados para reemplazar a los calcogenuros de cadmio y pigmentos basados en plomo son los sulfuros lantanoides, como el Ce_2S_3 (rojo), y los

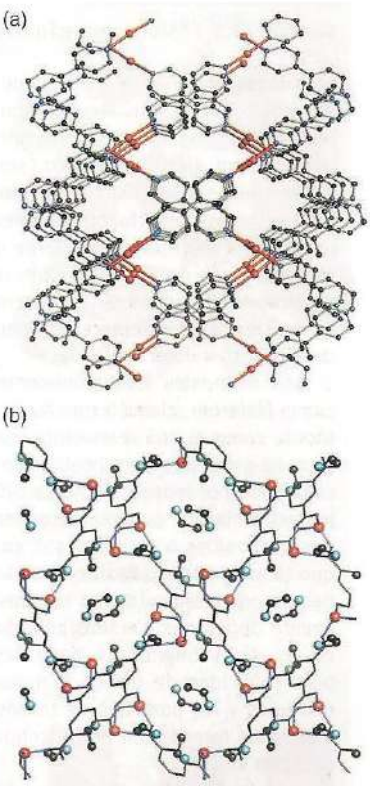


Figura 23.60 Estructuras de esqueleto hechas de iones metálicos unidos por ligantes orgánicos. (a) $Ag(bipy)\cdot NO_3$ (el NO_3 no se muestra) y (b) Zn_2 (1, 3, 5-bencentricarboxilato)$\cdot NO_3 \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$ con moléculas de etanol (únicamente se muestra el esqueleto del C_2O) adsorbidas entre los poros.

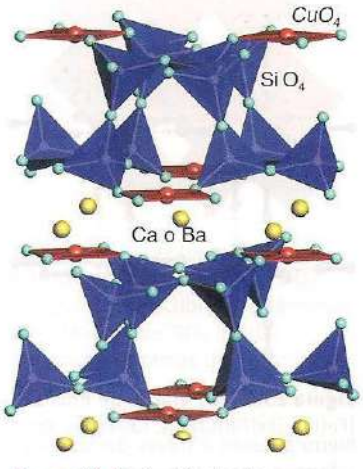


Figura 23.61 Ambiente de oxígeno/cobre plano cuadrado constituido por grupos Si_4O_{10} en el azul de Egipto ($CaCuSi_4O_{10}$) y el azul de China ($BaCuSi_4O_{10}$).

Cuadro 23.3 Fósforos inorgánicos

La **luminiscencia** es la emisión de luz por materiales que han absorbido energía en alguna forma. La fotoluminiscencia aparece cuando los fotones, usualmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético, son la fuente de energía, y la salida suele ser luz visible. La **catodoluminiscencia** utiliza haces de electrones como fuente de energía y la **electroluminiscencia** usa energía eléctrica como fuente de energía. Se pueden distinguir dos tipos de fotoluminiscencia: la **fluorescencia**, que tiene un periodo de menos de 10^{-8} s entre la absorción de fotones y su emisión, y la **fosforescencia**, para lal cual existen tiempos de decaimiento mucho mayores.

Los materiales fotoluminiscentes, con frecuencia conocidos como **fósforos**, suelen estar formados por una estructura anfitriona, como el ZnS (estructura wurzita; sección 3.9), el $CaWO_4$ (tipo de estructura de scheelita con tetraedros discretos de WO_4^{2-} separados por iones Ca^{2+}), o Zn_2SiO_4, en la que se introduce un **ion activante** por dopado. Estos iones activantes son ciertos iones lantanoides o de metales *d*, como el Mn^{2+}, el Cu^{2+} y el Eu^{2+}, que tienen la capacidad de absorber y emitir luz de las longitudes de onda deseadas. En algunos casos se añade un segundo agente dopante como **sensibilizador** para ayudar a la absorción de luz de la longitud de onda deseada. Entre las aplicaciones bien conocidas de dichos materiales están las lámparas fluorescentes y las pantallas de televisión, en las que se requieren materiales que tengan fluorescencia en regiones específicas del espectro visible.

Se han estudiado muchas combinaciones del activante con el anfitrión como potenciales materiales fósforo con el objetivo de producir un material que convierta eficazmente la radiación UV o los rayos catódicos (rayos de electrones) a una emisión pura de un color deseable. La modificación de la estructura del anfitrión y la naturaleza y ambiente del ion activante permite sintonizar estas propiedades (tabla B 23.1).

En muchas lámparas fluorescentes, una descarga de mercurio produce radiación de UV a 254 y 185 nm. Entonces, un recubrimiento de ZnS que ha sido insertado con diversos activantes produce fluorescencias a diferentes longitudes de onda que se combinan para dar una luz blanca efectiva.

Tabla C23.1

Fósforo anfitrión	Activador	Color
Zn_2SiO_4	Mn^{2+}	Verde
Y_2O_3	Eu^{3+}	Rojo
Diópsido, $CaMg(SiO_3)_2$	Ti	Azul
$CaSiO_3$	Mn	Amarillo/naranja
$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$	Mn	Naranja
ZnS	Ag^+, Cu^{2+}, Mn^{2+}	Azul, verde, amarillo

La televisión a color requiere tres materiales catodoluminiscentes de colores primarios para producir una imagen. Estos fósforos son típicamente ZnS:Ag^+ (azul), ZnS:Cu^+ (verde) e YVO_4:Eu^{3+} (rojo). En el YVO_4: Eu, el grupo vanadato absorbe la energía electrónica incidente y el activante es el Eu^{3+}. El mecanismo de emisión involucra transferencia electrónica entre el grupo vanadato y el Eu^{3+} y la eficiencia de este proceso depende del ángulo de enlace M—O—M de una manera similar al proceso de superintercambio de los antiferroimanes (cuadro 23.2). Cuanto más cercano sea este ángulo a 180°, más rápido y eficaz será el proceso de transferencia electrónica. En el YVO_4:Eu, este ángulo es de 170°, por lo que se trata de un fósforo muy eficaz.

Los **fósforos de antiStokes** convierten dos o más fotones de baja energía a uno de alta energía (como la radiación infrarroja a luz visible). Al actuar absorben dos o más fotones en el proceso de excitación antes de emitir un fotón. Los mejores fósforos antiStokes tienen estructuras anfitriones iónicas como YF_3, $NaLa(WO_4)_2$ y $NaYF_4$ dopadas con Yb^{3+} como ion sensibilizador (para absorber la radiación IR) y el Er^{3+} como activante (emitiendo luz visible). Las aplicaciones incluyen binoculares de visión nocturna.

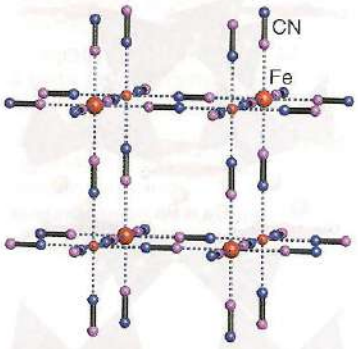


Figura 23.62 En el azul de Prusia, $[Fe(III)]_4[Fe[(II)(CN)_6]_3$, los iones de hierro se unen a través del cianuro y forman una celda unitaria cúbica.

óxidonitruros de los metales *d* tempranos, como el $Ca_{0.5}La_{0.5}Ta(O_{1.5}N_{1.5})$ (naranja). En ambos casos, el reemplazo del O^{2-} por el ion S^{2-} o N^{3-} tiene el efecto de estrechar el ancho de la brecha entre bandas en estos sólidos (en comparación con los sólidos incoloros CeO_2 y $Ca_2Ta_2O_5$, que tienen brechas entre bandas mayores y absorben únicamente en la región UV del espectro) y llevar la energía de excitación electrónica al visible; sin embargo, ninguno de estos materiales tiene la estabilidad de los pigmentos basados en cadmio o plomo.

23.16 Materiales inorgánicos en blanco y negro

Algunos de los compuestos más importantes utilizados para modificar las características visuales de los polímeros y pinturas tienen espectros de absorción en la región visible que resultan en una apariencia blanca (idealmente sin absorción de la región visible) o negra (absorción completa entre los 380 y 800 nm).

(a) Pigmentos blancos

Punto clave: El TiO_2 se usa casi universalmente como pigmento blanco.

Los materiales inorgánicos blancos también pueden clasificarse como pigmentos y se sintetizan grandes cantidades de dichos compuestos para su uso en aplicaciones como la producción de pinturas y plásticos blancos. Compuestos comerciales importantes de esta clase que históricamente han sido utilizados de manera extensa son el TiO_2, el ZnO, el ZnS, el carbonato de

plomo(II) y el litopón (una mezcla de ZnO y $BaSO_4$); obsérvese que ninguno de los metales de estos materiales tiene una capa electrónica *d* incompleta que pudiera inducir de otra manera transiciones *d-d* que induzcan color. El TiO_2, ya sea en su forma rutilo o anatasa (figura 23.64), se produce a partir de menas de titanio, usualmente ilmenita $FeTiO_3$, por medio del *proceso de sulfato* (que involucra disolución en H_2SO_4 concentrado y precipitación posterior por medio de hidrólisis) o el *proceso de cloruro* (que se basa en la reacción de óxidos de titanio complejos mezclados con cloro para producir $TiCl_4$, al que se le quema después con oxígeno a unos 1 000° C). Estas rutas producen TiO_2 de muy alta calidad libre de impurezas (que es esencial para un pigmento blanco brillante) de tamaño de partícula controlado. Las cualidades deseables del TiO_2 como pigmento blanco derivan de su excelente poder de dispersión de la luz, que a su vez es el resultado de su alto índice de refracción ($n_r = 2.70$), la capacidad para producir materiales muy puros de un tamaño de partícula deseado, y su buena firmeza luminosa y su resistencia a la intemperie. Los usos del dióxido de titanio, que actualmente domina el mercado de pigmentos blancos, incluyen pinturas, recubrimientos y tinta de impresión (donde se usa por lo general en combinación con pigmentos coloridos para incrementar su brillantez y poder de ocultamiento), plásticos, fibras, papel y cementos blancos.

(b) Pigmentos negros, absorbentes y especiales

Puntos clave: Pueden inducirse efectos de interferencia, de absorción de luz y colores especiales en materiales inorgánicos utilizados como pigmentos.

El pigmento negro más importante es el negro de carbono, que es una forma de hollín manufacturada industrialmente y mejor definida. El negro de carbono se obtiene por combustión parcial o pirólisis (calentamiento en ausencia de aire) de hidrocarburos. El material tiene propiedades de absorción excelentes a lo largo de la región visible del espectro y sus aplicaciones incluyen tintas de impresión, pinturas, plásticos y hule. La cromita de cobre(II), $CuCr_2O_4$, con estructura de espinela (figura 23.24), se usa menos frecuentemente como pigmento negro. Estos pigmentos negros también absorben luz fuera de la región visible, incluida la región infrarroja, lo cual significa que se calientan fácilmente al exponerse a la luz solar. Debido a que este calentamiento puede ser un inconveniente en ciertas aplicaciones, existe interés en el desarrollo de nuevos materiales que absorban en la región del visible pero reflejen longitudes de onda infrarrojas; el $Bi_2Mn_4O_{10}$ es un compuesto que muestra estas propiedades.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos más especializados son los pigmentos magnéticos basados en compuestos ferromagnéticos coloreados como el Fe_3O_4 y el CrO_2 y pigmentos anticorrosivos como los fosfatos de zinc. La deposición de pigmentos inorgánicos como láminas delgadas sobre superficies puede producir efectos ópticos adicionales más allá de la absorción de luz. Así, la deposición de TiO_2 o Fe_3O_4, como láminas delgadas de espesores de unos pocos cientos de nanómetros sobre escamas de mica produce pigmentos lustrosos o perlescentes, en los que los efectos de interferencia entre la luz reflejada de las distintas superficies y láminas producen colores iridiscentes y relucientes.

Química de semiconductores

La química inorgánica básica de materiales semiconductores, particularmente sus estructuras de banda electrónica, se explicó en el capítulo 3. El objetivo de esta sección es describir los compuestos semiconductores inorgánicos con mayor detalle y señalar algunas de las aplicaciones que resultan de usar química para controlar sus propiedades electrónicas.

Los semiconductores se clasifican con base en su composición. Para producir materiales con una brecha entre bandas típica de un semiconductor (unos cuantos electronvoltios correspondientes a 100-200 kJ mol^{-1}), los compuestos usualmente contienen metales del bloque *p* y metaloides de los grupos 13/14 (III/IV) por lo general en combinación con calcogenuros y pnictidos pesados. Para estas combinaciones, los orbitales atómicos se forman en bandas con energías tales que la separación entre la banda de conducción y la de valencia están en el intervalo deseado de 0.2-4 eV. Los materiales basados en elementos más electropositivos y electronegativos (por ejemplo, los óxidos de los metales alcalinos) son de carácter mucho más iónico y con separaciones bastante más amplias entre sus bandas de conducción y valencia, y son aislantes. Un factor adicional que tiene influencia en el ancho de la brecha entre bandas en semiconductores es el tamaño de partícula (sección 24.2).

Figura 23.63 Jaula de sodalita presente en la ultramarina, $Na_8[SiAlO_4]_6\cdot(S_3)_2$; el esqueleto consiste en tetraedros de AlO_4 y SiO_4 ligados que rodean a una cavidad que contiene al radical iónico polisulfuro S_3^- y a los iones Na^+ (el último omitido para mayor claridad).

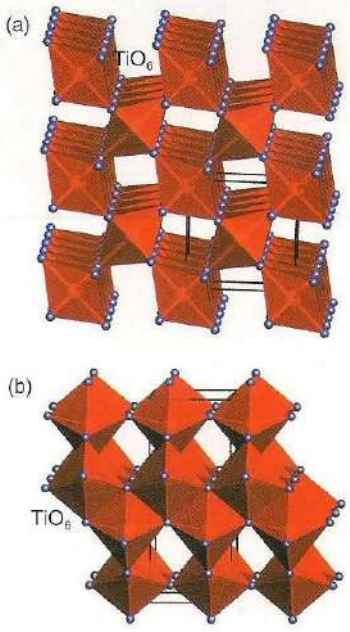


Figura 23.64 Existen varias estructuras polimórficas del TiO_2 que pueden describirse en términos de octaedros de TiO_6 ligados, incluidas las formas de (a) rutilo y (b) anatasa.

23.17 Semiconductores del grupo 14

Punto clave: El silicio amorfo y el cristalino son materiales semiconductores baratos y se utilizan ampliamente en instrumentos electrónicos.

El material semiconductor más importante es el silicio, que en su forma cristalina pura (con una estructura de diamante) tiene una brecha entre bandas de 1.1 eV. Como se esperaría de consideraciones de radio atómico, energías orbitales y grado de traslapo orbital, el germanio tiene una brecha entre bandas más pequeña, 0.66 eV, y el carbono en forma de diamante tiene un ancho de banda de 5.47 eV. Al doparse con un elemento del grupo 13 o 15, el silicio y desde luego el diamante y el germanio se vuelven semiconductores extrínsecos. La conductividad del silicio puro, un semiconductor intrínseco, ronda los 10^{-2} S cm^{-1} a temperatura ambiente, pero se incrementa varios órdenes de magnitud al doparse con un elemento del grupo 13 (para dar un semiconductor de tipo p) o con un elemento del grupo 15 (para dar un semiconductor de tipo n) y así las propiedades del silicio dopado pueden modularse para alguna aplicación particular de semiconductores.

Figura 23.65 Fotografía de una celda solar.

El silicio amorfo puede obtenerse por deposición química del vapor o por bombardeo con iones pesados del silicio cristalino. El material depositado, que se obtiene usualmente por medio de descomposición térmica del SiH_4, contiene una pequeña proporción del hidrógeno que está presente en los grupos Si—H en una estructura tridimensional parecida al vidrio con muchos enlaces Si—Si. La falta de estructura regular de este material y la presencia de grupos Si—H alteran considerablemente las propiedades semiconductoras del material. Una de las principales aplicaciones del silicio amorfo es en celdas solares de silicio (figura 23.65). Películas delgadas de silicio amorfo de los tipos p y n que forman una junta o unión p-n generan corriente cuando se iluminan (cuadro 23.4). Los pares electrón-hueco producidos por la energía proporcionada por el fotón incidente se separan en vez de combinarse, debido a la tendencia normal de la junta p-n en la que los electrones viajan hacia el silicio de tipo p y los huecos hacia el tipo n. Si una carga se conecta a través de la unión, podrá fluir corriente y se generará energía eléctrica a partir de la iluminación electromagnética. La eficiencia de dichos instrumentos depende de varios factores; por ejemplo, el silicio amorfo absorbe radiación solar 40 veces más eficazmente que un cristal de silicio sencillo, de modo que una película de 1 μm de espesor puede absorber 90% de la energía solar utilizable. También, la vida y movilidad de los electrones y huecos son mayores en el silicio amorfo, lo cual se traduce en eficiencias fotoeléctricas altas (proporción de energía radiante convertida en energía eléctrica) del orden de 10%. Otras ventajas económicas son que el silicio amorfo puede producirse a bajas temperaturas y depositarse en sustratos de bajo costo. Las celdas solares de silicio amorfo se utilizan ampliamente en calculadoras de bolsillo, pero al disminuir los costos de producción, es posible encontrar muchas más aplicaciones como fuente de energía renovable.

23.18 Sistemas semiconductores isoelectrónicos con silicio

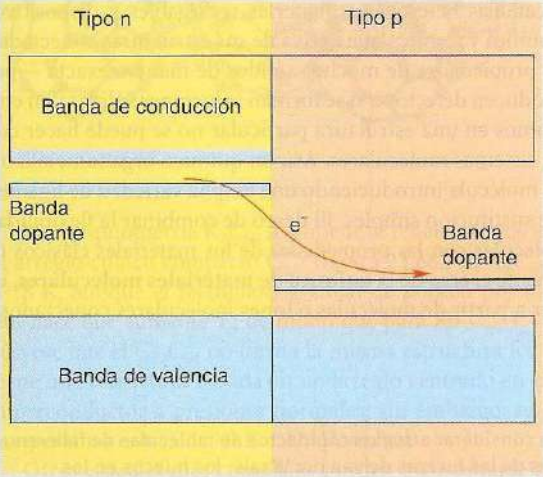
Puntos clave: Los semiconductores formados por cantidades iguales de elementos de los grupos 13 y 15 (grupo 13/15) o de los grupos 12 y 16 (grupos 12/16) son isoelectrónicos con el silicio y pueden mejorar sus propiedades por medio de cambios en la estructura electrónica y el movimiento electrónico.

El arseniuro de galio, GaAs, es uno de los semiconductores del grupo 13/15 o, más comúnmente, semiconductores III/V, los cuales incluyen también al GaP, el InP, el AlAs y el GaN, formados por una combinación de iguales cantidades de un elemento del grupo 13 (grupo III, en notación antigua) y uno del grupo 15 (anteriormente grupo V). Pueden formarse también compuestos ternarios y cuaternarios del grupo 13/15, como el $Al_xGa_{1-x}As$, el $InAs_{1-y}P_y$ y el $In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$, y muchos de ellos tienen propiedades semiconductoras valiosas. Obsérvese que estas composiciones son isoelectrónicas con los elementos puros del grupo 14, pero los cambios en la electronegatividad del elemento y, por tanto, el tipo de enlace (por ejemplo, puede considerarse que el silicio puro Si tiene un enlace puramente covalente, mientras que el GaAs tiene un pequeño carácter iónico debido a la diferencia en las electronegatividades del Ga y As) conducen a cambios en las estructuras de las bandas y de las propiedades fundamentales asociadas con el movimiento electrónico a través de las estructuras.

Una de las ventajas del GaAs es que los instrumentos semiconductores basados en el mismo responden más rápidamente a señales eléctricas que los basados en silicio; esta respuesta hace

Cuadro 23.4 Juntas p-n y LED

Una junta p-n puede construirse a partir de dos piezas de silicio, una de las cuales es del tipo n y la otra del tipo p. La figura B 23.7 muestra la estructura de bandas de la unión. Los niveles de Fermi en los materiales dopados de manera diferente se encuentran con diferentes energías y los electrones fluyen de las regiones del tipo n (de alto potencial) a las del tipo p (de bajo potencial) a través de la unión. Este proceso continúa por tanto tiempo como exista diferencia de potencial a través de la unión. Así, una corriente puede fluir a través de una unión p-n, pero sólo lo hará en una dirección, del tipo n al p. La unión p-n forma de esa manera la base de un rectificador y permite a la corriente pasar sólo en una dirección.



C23.7 Estructura de una junta p-n.

Un diodo emisor de luz (LED, por sus siglas en inglés) es un diodo semiconductor de junta p-n que emite luz cuando pasa corriente. La transferencia del electrón de la banda de conducción del material tipo n a la banda de valencia del semiconductor tipo p está asociada de manera efectiva con la emisión de luz. Los LED son altamente monocromáticos y emiten un color puro en un intervalo de frecuencias estrecho. El color emitido por un LED se controla por la brecha entre bandas, en el que brechas pequeñas producen radiación en las regiones infrarrojas y rojas del espectro electromagnético, y brechas mayores conducirán a una emisión en las regiones azul y ultravioleta (tabla B23.2). Será posible producir luz blanca con un LED único si se utiliza una lámina de un fósforo (itrio aluminio granate) sobre la superficie de un LED de nitruro de galio azul.

Tabla C23.2 Colores LED

Color LED	Material del chip	
	Bajo brillo	**Alto brillo**
Rojo	GaAsP/GaP	AlInGaP
Naranja	GaAsP/GaP	AlInGaP
Ámbar	GaAsP/GaP	AlInGaP
Amarillo	GaP	–
Verde	GaP	GaN
Turquesa	–	GaN
Azul	–	GaN

que el GaAs sea mejor que el silicio para diversas tareas, como amplificar las señales de alta frecuencia (1-10 GHz) de televisoras satelitales. El arseniuro de galio puede utilizarse con frecuencias de señal hasta los 100 GHz. Para mayores frecuencias, pueden usarse materiales como el fosfuro de indio (InP). En la actualidad, es raro que se utilicen comercialmente frecuencias superiores a los 50 GHz, por lo que la mayoría de la electrónica en el mundo tiende a basarse en el silicio, con algunos casos de GaAs, y sólo unos pocos instrumentos de InP. El arseniuro de galio es mucho más caro que el Si tanto en términos del costo de los materiales como de los procesos químicos requeridos para producir el material puro.

En algunos semiconductores del grupo 13/15, como el GaN, la estructura esfalerita cúbica parecida al diamante sólo es metaestable y la estructura wurzita hexagonal es la estructura polimórfica estable. Ambas estructuras podrán hacerse crecer si se alteran las rutas y condiciones de síntesis. Debido a sus brechas energéticas grandes y directas, estos semiconductores permiten la fabricación de instrumentos luminiscentes que producen luz azul de gran intensidad (cuadro 23.4) y sus estabilidades a altas temperaturas y buenas conductividades térmicas también los hacen valiosos para la fabricación de transistores de alto poder.

Los semiconductores del grupo 12/16 o II/VI (como antes, el nombre se deriva del término antiguo para el grupo) comprenden los compuestos que contienen Zn, Cd y Hg como cationes y O, S, Se y Te como aniones. Estos materiales semiconductores pueden cristalizarse en fase de esfalerita cúbica o en fase wurzita hexagonal y la forma sintetizada tiene sus propiedades semiconductoras características. Por ejemplo, la brecha entre bandas es de 3.64 eV en el ZnS cúbico, pero de 3.74 eV en el ZnS hexagonal. Dichos compuestos del grupo 12/16 son de naturaleza más iónica que los semiconductores del grupo 13/15 y los elementos del grupo 14, particularmente los elementos más ligeros, y la brecha es de unos 3-4 eV para el ZnO y el ZnS, pero de 1.475 eV para el CdTe. Aunque el silicio amorfo es el principal material fotovoltaico de película delgada (PV, por sus siglas en inglés), el telururo de cadmio (CdTe) también se estudia para aplicaciones similares.

En la sección 3.18 se mencionaron algunos otros óxidos y sulfuros semiconductores y aún se investiga para buscar otros óxidos metálicos complejos y calcogenuros con mejores características. Por ejemplo, el récord mundial actual de eficiencia en celdas solares de película delgada es de 17.7% y corresponde a un instrumento basado en diseleniuro de indio y cobre ($CuInSe_2$; CIS), que tiene una estructura similar al ZnS cúbico, pero con una distribución ordenada de los átomos de Cu e In en los huecos tetraédricos.

Materiales moleculares y fulleruros

La mayoría de compuestos explicados hasta el momento han sido materiales con estructuras extendidas en los que interacciones iónicas o covalentes conectan a todos los átomos e iones juntos en una estructura tridimensional. Los ejemplos incluyen estructuras infinitas basadas en interacciones iónicas, como en NaCl, o covalentes, como en SiO_2. Estos materiales se utilizan ampliamente en aplicaciones como catálisis heterogénea, baterías recargables y dispositivos electrónicos debido a la estabilidad química y térmica que deriva de sus estructuras conectadas. Generalmente será posible refinar las propiedades de muchos sólidos de manera exacta —por ejemplo, mediante dopado— si se introducen defectos o si se forman soluciones sólidas. Sin embargo, el control del arreglo de los átomos en una estructura particular no se puede hacer con el mismo grado para sólidos que para sistemas moleculares. Así, un químico organometálico o de coordinación podrá modificar una molécula introduciendo una amplia variedad de ligantes, por lo general mediante reacciones de sustitución simples. El deseo de combinar la flexibilidad sintética y química de la química molecular con las propiedades de los materiales clásicos de estado sólido ha hecho surgir rápidamente el área de la **química de materiales moleculares**, en la que se producen sólidos funcionales a partir de moléculas o iones moleculares conectados e interactivos.

23.19 Fulleruros

Puntos clave: Los sólidos C_{60} se pueden considerar arreglos compactos de moléculas de fullereno que sólo interactuan débilmente a través de las fuerzas de van der Waals; los huecos en los arreglos de moléculas C_{60} pueden ser rellenados por cationes simples solvatados y por moléculas inorgánicas pequeñas.

Las propiedades químicas del C_{60} comprenden muchas de los fronteras convencionales de la química e incluyen la química del C_{60} como ligante (sección 13.4). En esta sección se describen la química de estado sólido del fullereno sólido, $C_{60}(s)$, y los fulleruros derivados M_nC_{60} que contienen aniones moleculares discretos C_{60}^{n}. La síntesis y química de los nanotubos de carbono más complejos se explican en la sección 24.13.

Los cristales de C_{60} crecidos a partir de una solución pueden contener moléculas de disolvente ocluidas, pero con los métodos de cristalización y purificación correctos —por ejemplo, al utilizar sublimación para eliminar las moléculas de disolvente— se pueden obtener cristales puros de C_{60}. La estructura sólida tiene un arreglo cúbico centrado en las caras de las moléculas C_{60} como muestra la figura 23.66, de la forma que se esperaría para el empacado más eficiente de estas moléculas casi esféricas. A temperatura ambiente, las moléculas pueden girar con libertad en sus posiciones reticulares, y los datos de difracción de polvos de rayos X colectados para C_{60} cristalino son típicos de una red fcc con un parámetro reticular de 1 417 pm. Las moléculas están separadas por una distancia de 296 pm, que es similar al valor encontrado para la separación entre las láminas del grafito (335 pm). Al enfriar el sólido, la rotación se detiene y las moléculas adyacentes se alinean entre sí de modo que la región rica en electrones de una molécula C_{60} esté cerca de una región escasa en electrones de su alrededor.

La exposición del C_{60} sólido a vapor metálico alcalino conduce a la formación de una serie de compuestos de fórmula M_xC_{60}, cuya estequiometría precisa depende de la composición de la mezcla reaccionante. Con un exceso del metal alcalino excesivo, se forman compuestos de composición M_6C_{60}, M = K, Rb, Cs y a veces Na y Li. La estructura del K_6C_{60} es cúbica centrada en el cuerpo, los iones moleculares C_{60}^{6-} ocupan posiciones en los vértices de la celda y en el centro del cuerpo y los iones K^+ rellenan una porción de los sitios, con una coordinación aproximadamente tetraédrica a cuatro iones moleculares C_{60}, cerca de los centros de cada una de las caras (figura 23.67). De gran interés son los compuestos con estequiometrías M_3C_{60}, que se vuelven superconductores en el intervalo de temperaturas de 10-40 K según el tipo de metal, M.

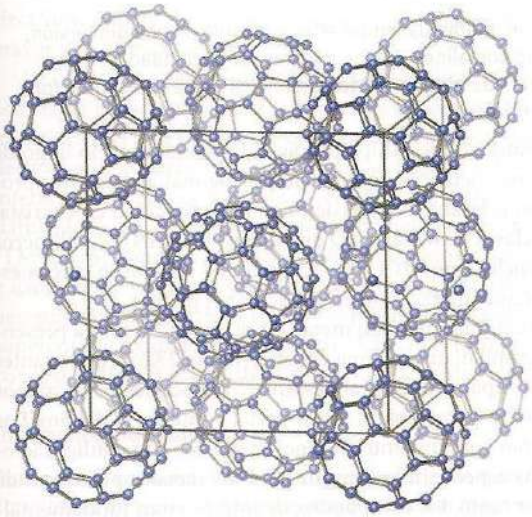


Figura 23.66 Arreglo de moléculas C_{60} en una retícula cúbica centrada en las caras para el material cristalino.

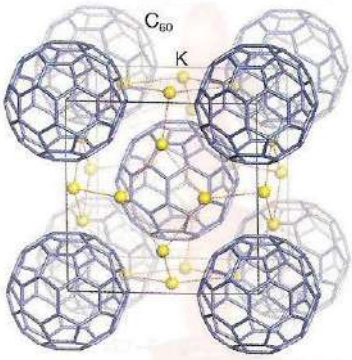


Figura 23.67 Estructura del K_6C_{60} con una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo con iones moleculares C_{60}^{6-} en los vértices de la celda y en el centro del cuerpo, e iones K^+ (amarillo) que ocupan la mitad de las posiciones en las caras de la celda y que poseen una coordinación tetraédrica hacia cuatro C_{60} aproximadamente.

La estequiometría K_3C_{60} se obtiene al rellenar todos los huecos tetraédricos y octaédricos en el arreglo cúbico compacto C_{60}^{3-} (figura 23.68). El K_3C_{60} se vuelve superconductor al enfriarse a 18 K, aunque el reemplazo gradual de potasio por los iones metálicos alcalinos más grandes hace que aumente T_c, de modo que para Rb_3C_{60} $T_c = 29$ K y para $CsRb_2C_{60}$ $T_c = 33$ K. Obsérvese que el Cs_3C_{60} no forma la misma estructura fcc en las otras fases del M_3C_{60} (de hecho tiene una estructura basada en un arreglo centrado en el cuerpo para los aniones C_{60}^{3-}) y no es superconductor a presiones normales; sin embargo, se puede hacer superconductor, con una temperatura crítica de 40 K a 12 kilobarias.

Otras especies más complejas pueden incorporarse a una matriz de unidades C_{60}. Especies moleculares como el yodo (I_2) o moléculas de fósforo (tetraedros P_4) pueden llenar espacios entre las moléculas de C_{60} en arreglos compactos; a su vez, cationes solvatados también pueden ocupar los huecos octaédricos y tetraédricos en forma similar a la de los cationes metálicos alcalinos simples. Así, el $Na(NH_3)_4CsNaC_{60}$, que se obtiene por la amoniación del Na_2CsC_{60}, contiene iones Na^+ solvatados con moléculas de amoniaco en el sitio octaédrico y los iones Na^+ y Cs^+ no coordinados en los sitios tetraédricos (dos veces más abundantes) en un arreglo fcc de iones moleculares C_{60}^{3-}.

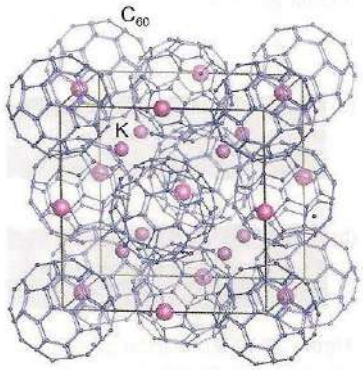


Figura 23.68 La estructura del K_3C_{60} se obtiene al rellenar todos los huecos tetraédricos y octaédricos en la retícula de la red compacta del C_{60}^{3-} con iones K^+.

Ejemplo 23.8 Síntesis de fases estequiométricas K_nC_{60}

La reacción entre el potasio y el fullereno es difícil de controlar a un nivel específico KnC_{60}, aunque la reacción con exceso de potasio conduce a K_6C_{60} como el único producto fulleruro. ¿Cómo podría sintetizarse una muestra pura de K_3C_{60}?

Respuesta Preparando una muestra de K_6C_{60} y después reducirla con una porción estequiométrica de C_{60} calentado en conjunto en un tubo sellado.

Autoevaluación 23.8 ¿Cómo podría sintetizarse una muestra de Na_6CsC_{60}?

23.20 Química de los materiales moleculares

La capacidad para modificar las formas y, de esta manera, el comportamiento y arreglos de las moléculas inorgánicas en su estado sólido es un aspecto valioso de la química de los materiales moleculares. *Esta capacidad, cuando se asocia con algunas de las propiedades específicas de los compuestos inorgánicos como los electrones d desapareados de los metales de transición,* puede permitir el control de propiedades magnéticas y electrónicas. En esta sección se consideran varios de dichos materiales moleculares inorgánicos que se desarrollan en el límite del conocimiento del tema.

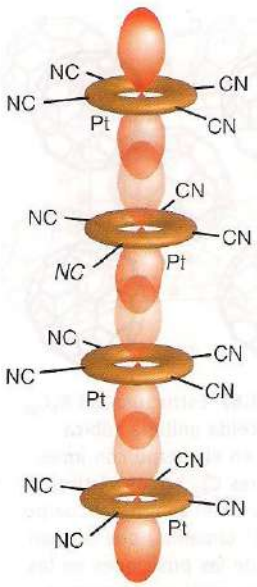


Figura 23.69 Representación de la estructura de cadena infinita del KCP, $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$, e ilustración esquemática de su banda *d*.

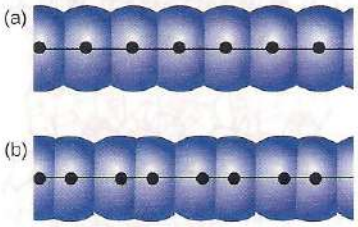


Figura 23.70 Formación de una distorsión de Peierls: la energía de la línea de átomos con longitudes de enlace alternantes (b) es menor que la de los átomos espaciados uniformemente (a).

(a) Metales unidimensionales

Puntos clave: Un conjunto de moléculas que interactúan entre ellas a lo largo de una dimensión, como ocurre en varios complejos de platino cristalinos, puede mostrar conductividad en dicha dirección; una distorsión de Peierls asegura que ningún sólido unidimensional es un conductor metálico por debajo de una temperatura crítica.

Un metal unidimensional (1D) es un material que exhibe propiedades metálicas a lo largo de una dirección del cristal y propiedades no metálicas en dirección ortogonal a ella. Estas propiedades surgen cuando aparece traslapo orbital a lo largo de una única dirección en el cristal (como en el VO_2). Se conocen diversas clases de metales 1D que incluyen el $(SN)_x$ y polímeros orgánicos, como los poliacetilenos con inclusiones $[(CH)I_{0.25}]_n$, pero esta sección se enfoca específicamente a las cadenas de metales *d* que interactúan, en particular el platino.

En esos materiales, los requisitos estructurales para un metal 1D se satisfacen por la presencia de complejos planos cuadrados que se apilan uno encima del otro (figura 23.69). Los ligantes que rodean el átomo metálico aseguran separaciones grandes entre las cadenas de al menos 900 pm, mientras que la distancia promedio intractenaria metal-metal es menor a 300 pm. Los complejos planos cuadrados se encuentran comúnmente en iones metálicos con configuraciones d^8 y el traslapo de orbitales entre las especies d^8 es mayor para los metales pesados *d* de periodo 6 (que utilizan orbitales 5*d*). Por tanto, los compuestos de interés están fundamentalmente asociados con Pt(II) e Ir(I), donde se forma una banda a partir del traslapo de los orbitales d_{z2} y p_z. La banda d_{z2} está completa para el Pt(II) y se consigue un nivel parcialmente lleno por medio de la oxidación del platino. Muchos complejos de tetracianoplatinato(II), d^8, con número de oxidación íntegro son semiconductores con $d_{Pt-Pt} > 310$ pm, y la oxidación parcial de esta sal lleva a distancias Pt—Pt de menos de 290 pm y a un comportamiento metálico. Las formas típicas de oxidar la cadena consisten en incorporar aniones adicionales a la estructura o en eliminar cationes. El primer complejo Pt metálico 1D se generó en 1846 a partir de la oxidación de una solución de $K_2Pt(CN)_4\cdot 3H_2O$ con bromo, que al evaporarse da cristales de $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$, conocido como KCP.

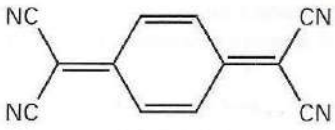
Las propiedades electrónicas de los sólidos 1D no son tan simples como pudiera parecer a partir de la explicación hecha hasta el momento: el teorema debido a Rudolph Peierls establece que, para $T = 0$, ¡ningún sólido unidimensional es un metal! El origen del teorema de Peierls puede encontrarse en una hipótesis oculta en la explicación realizada hasta el momento: se ha supuesto que los átomos se encuentran en línea con una separación regular. Sin embargo, el espaciamiento real en un sólido unidimensional (y en cualquier sólido) se determina por la distribución de los electrones, no al revés, y no existe garantía de que el estado de menor energía sea un sólido con un espaciamiento reticular regular. De hecho, en un sólido unidimensional bajo $T = 0$, siempre existe una distorsión, la **distorsión de Peierls**, que conduce a una menor energía en el sólido perfectamente regular.

Se podrá tener una idea del origen y efecto de una distorsión de Peierls si se considera un sólido unidimensional de *N* átomos y *N* electrones de valencia (figura 23.70). Dicha línea de átomos se distorsiona a una que tenga enlaces largos y cortos alternados. Aunque el enlace largo es desfavorable energéticamente, la fortaleza del enlace corto compensa en gran medida la debilidad del enlace largo y el efecto neto es una disminución de energía por debajo de la del sólido regular. Ahora, en vez de que los electrones cercanos a la superficie de Fermi puedan moverse a través del sólido, se encuentran atrapados entre los átomos de mayor longitud de enlace (estos electrones tienen caracter antienlazante y, por tanto, se encuentran fuera de la región internuclear entre los átomos fuertemente enlazados). La distorsión de Peierls introduce una brecha en el centro de la banda original de conducción y los orbitales llenos se separan de los orbitales vacíos. Por tanto, la distorsión conduce a un semiconductor o a un aislante, no a un conductor metálico.

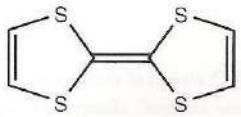
La banda de conducción en el KCP es una banda *d* formada principalmente por el traslapo de orbitales Pt5d_{z2}. La pequeña proporción de Br en el compuesto, que está presente como Br^-, elimina un pequeño número de electrones de su banda *d*, que de otra manera estaría llena, y la convierte en una banda de conducción. De hecho, a temperatura ambiente, el KCP dopado es de un color de bronce lustroso con su mayor conductividad ubicada a lo largo del eje de la cadena de Pt. Sin embargo, por debajo de los 150 K, la conductividad disminuye marcadamente debido al inicio de la distorsión de Peierls. A temperaturas mayores, el movimiento de los átomos hace que la distorsión promedio sea cero, la separación sea regular (en promedio) y que no exista brecha, por que el sólido se comporta como si fuera metálico. Los complejos de cadena de platino de valencia mixta, como el $[Pt(en)_2]\,[PtCl_2(en)_2]\,(ClO_4)_4$, pueden aislarse como cables

aislados unidimensionales que rodean a la cadena de platino con un revestimiento de moléculas electrónicamente inertes, como lípidos aniónicos. Los nanocables de este tipo se explican con mayor detalle en la sección 24.13.

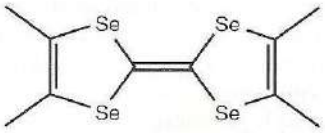
La observación del comportamiento metálico en sólidos 1D formados por moléculas interactivas ha llevado a su vez a la búsqueda de superconductividad en este tipo de materiales. Un material en el que se ha encontrado superconductividad es una serie de complejos metálicos derivados de superconductores y metales orgánicos basados en moléculas apiladas con sistemas interactivos π. Así, las sales de TCNQ (7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano, **4**) con TTF (tetratiafulvaleno, **5**) muestran propiedades metálicas, y las sales de tetrametiltetraselenafulvaleno (TMTSF, **6**) como el $(TMTSF)_2ClO_4$ muestran superconductividad, aunque a menos de 10 K y usualmente sólo bajo presión. Los complejos metálicos moleculares con ligantes que contienen sulfuro, como el dmit ($dmit^{2-}$ = 1, 3-ditiol-2-tiona-4,5,-ditiolato), también pueden mostrar superconductividad. El compuesto $[TTF][Ni(dmit)_2]_2$, que consiste en bloques tanto de TTF como de $Ni(dmit)_2$, muestran superconductividad a 10 kilobarias y por debajo de los 2 K.



4 TCNQ



5 TTF

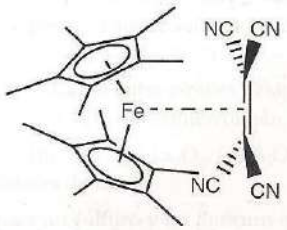


6 TMTSF

(b) Imanes moleculares

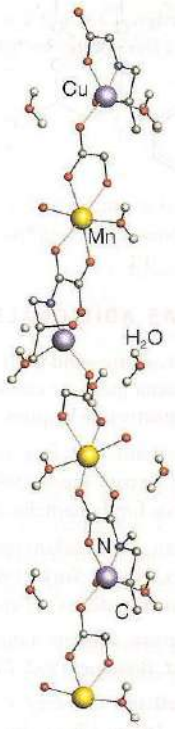
Punto clave: Los sólidos moleculares que contienen moléculas individuales, clusters o cadenas conectadas de moléculas pueden mostrar efectos magnéticos tridimensionales como el ferromagnetismo.

Los materiales magnéticos inorgánicos moleculares en los que moléculas individuales o unidades construidas a partir de dichas moléculas contienen átomos del metal *d* con electrones desapareados son una clase de compuestos de creciente interés. Generalmente los fenómenos asociados con interacción de largo alcance de espines electrónicos, como el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo, son mucho más débiles cuando no existen las rutas cortas del tipo de superintercambio que se encuentran en los óxidos metálicos. Sin embargo, al igual que todos los sistemas moleculares, existe la oportunidad de modular las interacciones entre los centros metálicos si se modifican las propiedades de los ligantes.



7 $[(\eta_5\text{-}Cp^*)_2Fe(TCNE)_2]$

Ejemplos de los compuestos inorgánicos moleculares ferromagnéticos son la decametilferrocenotetracianoetenuro (TCNE), $[Fe(\eta^5\text{-}Cp^*)_2(C_2(CN)_4)]$ (**7**), con $Cp^* = C_5Me_5$, y el compuesto de manganeso análogo. Estos materiales, que tienen estructuras basadas en cadenas de iones alternantes $M(\eta^5\text{-}Cp^*)_2^+$ y $TCNE^-$, muestran ferromagnetismo a lo largo de la dirección de la cadena por debajo de T_C = 4.8 K (para M = Fe) y 6.2 K (para M = Mn). Un enfoque alternativo de los compuestos basados en moléculas que exhiben ordenamiento magnético consiste en ensamblar magnéticamente cadenas de centros interactivos. Por ejemplo, el MnCu (2-hidroxi-1,3-propilenbisoxamato)·$3H_2O$ (**8**) está formado por cadenas de iones alternantes de manganeso(II) y cobre(II) puenteados por el ligante. Los momentos magnéticos de los iones metálicos en las cadenas se ordenan ferromagnéticamente a y por debajo de 115 K. Este ordenamiento ferromagnético aparece inicialmente sólo a lo largo de las cadenas —esto es, en una dimensión—, debido a las fuertes interacciones entre sus ligantes y a las cortas distancias Mn—Cu, pero este material se ordena por completo en tres dimensiones a 4.6 K, una vez que las cadenas individuales interactúan magnéticamente entre sí.



8

La incorporación de varios iones metálicos *d* en un complejo único proporciona la oportunidad de producir una molécula que actúa como un imán pequeño. Tales compuestos se han denominado **imanes unimoleculares** (SMM por sus siglas en inglés). Un ejemplo es el acetato de manganeso complejo $Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4\cdot 2MeCO_2H\cdot 4H_2O$, que contiene un grupo de 12 iones Mn(III) y Mn(IV) unidos a través de átomos de O con la unidad de óxido metálico rematada por los grupos acetato (figura 23.71). Otro es el $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6]\cdot xH_2O\cdot yCHCl_3$, que contiene 84 iones Mn(III) en una molécula grande en forma de dona de 4 nm de diámetro. La capacidad para magnetizar estos SMM individuales proporciona potencialmente una ruta para almacenar información a densidades extremadamente altas, debido a que sus dimensiones, de unos pocos nanómetros, son mucho menores que las típicas de los materiales magnéticos utilizados en medios de almacenamiento de datos magnéticos convencionales.

(c) Cristales líquidos inorgánicos

Punto clave: *Los complejos metálicos inorgánicos con geometrías parecidas a un disco o una barra* pueden mostrar propiedades cristalinas líquidas.

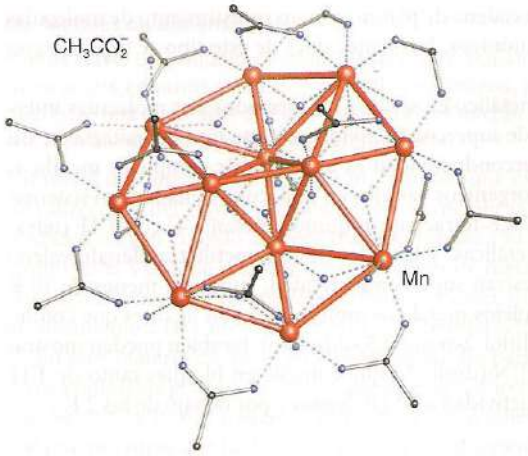


Figura 23.71 Núcleo del imán unimolecular $Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4 \cdot 2MeCO_2H \cdot 4H_2O$ que contiene 12 iones Mn(III) y Mn(IV).

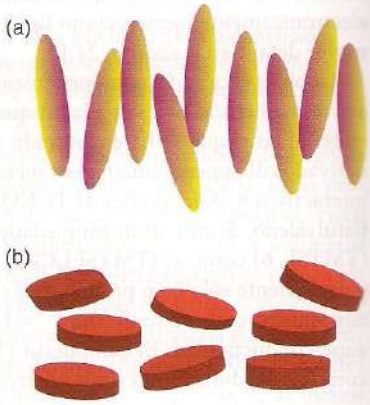
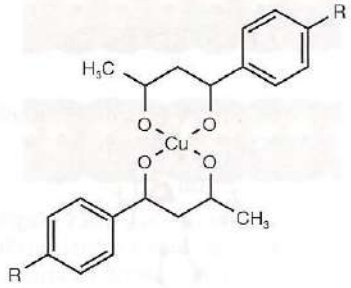


Figura 23.72 Diagrama esquemático de materiales cristalinos líquidos basados en moléculas (a) calamíticas (parecidas a barras) o (b) discóticas (parecidas a discos).

Los compuestos cristalinos líquidos, o **mesogénicos**, poseen propiedades comprendidas entre las de los sólidos y los líquidos e incluye a ambos; por ejemplo, son fluidos, pero con un orden posicional en al menos una dimensión. Estos materiales han sido utilizados ampliamente en pantallas. Las moléculas que forman materiales cristalinos líquidos son generalmente **calamíticas** (parecidas a barras) o **discóticas** (parecidas a discos), y estas formas conducen a las estructuras de tipo líquido ordenadas, en las que las moléculas se orientan en una dirección particular (figura 23.72). Aunque la mayoría de los materiales cristalinos líquidos son totalmente orgánicos, existe un creciente número de cristales líquidos inorgánicos basados en los compuestos de coordinación de metales y en compuestos organometálicos. Estos cristales líquidos que contienen metal muestran propiedades similares a las de los sistemas orgánicos puros, pero ofrecen propiedades adicionales asociadas con el centro metálico *d*, como efectos redox y magnéticos.

Como el requisito para un comportamiento cristalino líquido es tener moléculas en forma de disco o de barra, muchos de los sistemas que contienen metales están basados en geometrías de baja coordinación de los metales tardíos *d*, particularmente los complejos planos cuadrados encontrados para los grupos 10 y 11. Así, el complejo β-dicetona (**9**) tiene un ion plano cuadrado Cu^{2+} coordinado a cuatro átomos O a partir de dos β-dicetonas con largos grupos alquilo sustituyentes. Este material de cobre(II) es paramagnético, pero también constituye una **fase nemática** en la que las moléculas en forma de barra se orientan predominantemente en una dirección (véase figura 23.72).



9

LECTURAS ADICIONALES

A.R. West, *Basic solid state chemistry*, 2a. ed, Wiley, Nueva York (1999). Buena guía que cubre los fundamentos del estado sólido desde la perspectiva de la química inorgánica.

A.K. Cheetham y P. Day (eds.), *Solid state chemistry: compounds*, Oxford University Press (1992). Útil colección de capítulos que incluyen los tipos fundamentales de compuestos en química de materiales.

R.M. Hazen, *The breakthrough: the race for the superconductor*, Summit Books, Nueva York (1988). Narración de fácil lectura sobre el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura.

R.C. Mehrotra, Present status and future potential of the sol-gel process, *Struct. Bonding*, 1992, **77**, 1. Buen resumen de la química sol-gel.

A.K. Cheetham, G. Férey y T. Loiseau, Open–framework inorganic materials, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 3 268. Excelente resumen del progreso y la química estructural de los sólidos reticulares.

R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlín (1986). Texto más avanzado que comprende el comportamiento magnético de los sólidos.

D.W. Bruce y D. O'Hare, *Inorganic materials*, Wiley, Nueva York (1992). Colección de resúmenes sobre varios temas de la química de materiales, en los que se destacan los sistemas moleculares.

M.T. Weller, *Inorganic materials chemistry*, Oxford Chemistry Primers 23, Oxford University Press (1994). Texto introductorio que trata algunos aspectos de la química del estado sólido y la caracterización de materiales.

C.N.R. Rao y J. Golalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*, Cambridge University Press (1997). Repaso de temas e investigaciones actuales en la química del estado sólido.

L.V. Interrante, L.A. Casper y A.B. Ellis (eds.), *Materials chemistry: an emerging discipline*, Advances in Chemistry Series no. 245, American Chemical Society, Washington, DC (1995). Serie de capítulos sobre un amplio espectro de sólidos orgánicos e inorgánicos.

S.E. Dann, *Reactions and characterization of solids*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2000). Buen texto introductorio sobre química del estado sólido.

A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5a. ed, Oxford University Press (1985). Trata de manera extensa y sistemática lo referente a la química de estado sólido.

U. Müller, *Inorganic structural chemistry*, Wiley, Nueva York (1993). Texto útil sobre química del estado sólido, con numerosas ilustraciones.

EJERCICIOS

23.1 A partir de cada uno de los pares de compuestos: (a) NaCl y NiO, (b) CaF_2 y PbF_2 y (c) Al_2O_3 y Fe_2O_3, elija aquel que presente la mayor probabilidad de una concentración alta de defectos y describa la naturaleza de dichos defectos.

23.2 Tomando en cuenta que la química redox de los óxidos metálicos puede correlacionarse usualmente con el comportamiento redox de los iones en solución, explique cuál de los compuestos FeO, Fe_2O_3 y NiO es: (a) el más difícil de oxidarse con el aire, (b) el que se reduce más fácilmente.

23.3 Cuando el NiO se dopa con pequeñas cantidades de Li_2O se incrementa la conductividad electrónica del sólido. Proporcione una explicación química razonable para esta observación. (*Sugerencia*: Li^+ aparece en las posiciones del Ni^{2+}.)

23.4 Un plano cristalográfico de deslizamiento, ¿es un defecto, una manera de describir una estructura nueva o ambas cosas a la vez? Explique su respuesta.

23.5 Dibuje esquemáticamente la estructura cristalina de la sal gema y localice allí las posiciones intersticiales a las que podría emigrar un catión. ¿Cuál es la naturaleza del "cuello de botella" entre las posiciones normales e intersticiales?

23.6 ¿Cómo se podría distinguir experimentalmente la existencia de una solución sólida de una serie de estructuras con planos de deslizamiento cristalográfico en el caso de un material que parece tener una composición variable?

23.7 Describa brevemente cómo se prepararían muestras de: (a) $SrTiO_3$, (b) Sr_2FeO_3Cl y (c) TiN.

23.8 Identifique los productos que probablemente resulten de las reacciones siguientes

(a) $Li_2CO_3 + NiO \xrightarrow{800°\,C,\,O_2} ?$

(b) $2\,Sr(OH)_2 + WO_3 + MnO \xrightarrow{900°\,C,\,O_2} ?$

23.9 Dibuje una celda unitaria de la estructura de ReO_3 que muestre los átomos M y O. ¿Es esta estructura lo suficientemente abierta para sufrir una intercalación de iones Na^+? En caso afirmativo, ¿dónde se podrían alojar dichos iones?

23.10 Las mediciones magnéticas realizadas sobre la ferrita $CoFe_2O_4$ indican que hay 3.4 espines por unidad de fórmula. Sugiera una distribución de los cationes entre las posiciones octaédricas y tetraédricas que satisfaga la observación anterior.

23.11 Dados los valores del campo de los ligantes $\Delta_O = 1\,400\ cm^{-1}$ y $\Delta_T = 620\ cm^{-1}$ para el Fe^{3+} y $\Delta_O = 860\ cm^{-1}$ y $\Delta_T = 360\ cm^{-1}$ para el Ni^{2+}, determine los sitios preferidos para $A = Ni^{2+}$ y $B = Fe^{3+}$ en una espinela normal, en comparación con la espinela inversa, suponiendo que la estabilización del campo de los ligantes sea el factor dominante.

23.12 ¿Cuál de los materiales (a) $YBa_2Cu_4O_8$, (b) $Ca_{1.8}Na_{0.2}CuO_2Cl_2$, (c) $Gd_2Ba_2Ti_2Cu_2O_{11}$ y (d) $SrCuO_{2.12}$, los cuales contienen láminas de estequiometría CuO_2, se esperaría que fuera superconductor a alta temperatura?

23.13 Compare el mecanismo de interacción entre espines desapareados en un material ferromagnético con el de un antiferroimán.

23.14 Clasifique los óxidos (a) BeO, (b) TiO_2, (c) La_2O_3, (d) B_2O_3 y (e) GeO_2 en formadores y no formadores de vidrio.

23.15 Escriba fórmulas posibles para un sulfuro y un fluoruro que puedan adoptar las estructura espinela.

23.16 Describa dos métodos que se podrían utilizar para preparar el compuesto de intercalación $LiTaS_2$.

23.17 ¿Cuál de los elementos Be, Ca, Ga, Zn, P y Cl podría formar estructuras en la que el elemento se incorpore en una red como una especie oxotetraédrica?

23.18 Proponga fórmulas para estructuras que sean isomorfas con el SiO_2 y zeolitas de la misma estequiometría con el Al, el P, el B y el Zn reemplazando al Si.

23.19 El azul de Egipto, $CaCuSi_4O_{10}$, es azul pálido y la espinela $CuAl_2O_4$ es de un azul verdoso intenso. Explique la diferencia.

23.20 Ordene los semiconductores AlP, BN, InSb y C (diamante) en orden del tamaño de la brecha entre bandas esperado.

23.21 Describa las estructuras de Na_2C_{60} y Na_3C_{60} en función del llenado de huecos en un arreglo compacto de iones moleculares fulleruro.

PROBLEMAS

23.1 Describa la naturaleza de los defectos de Frenkel y Schottky y algunos ensayos experimentales que permitan demostrar su existencia. ¿Origina algunos de estos defectos, por sí mismo, la no estequiometría?

23.2 El TiO adopta la estructura de sal gema, pero contiene una gran concentración de defectos de Schottky tanto en las posiciones aniónicas como en las catiónicas. El LiCl tiene también la misma estructura, pero la concentración de defectos es muy baja. Describa la probable influencia del comportamiento redox de los cationes en esta diferencia en la densidad de defectos.

23.3 El Fe_xO tiene generalmente $x < 1$; describa el defecto de ion metálico que probablemente lleva a que x sea menor que 1.

23.4 El Ag_2HgI_4 es un buen conductor eléctrico superior a los 50° C. Especule sobre las razones por las cuales Ag^+ es la especie móvil, en vez de Hg^{2+}.

23.5 El PbF_2 y el ZrO_2 sólidos son buenos conductores aniónicos a temperaturas elevadas. Describa su estructura cristalina y por qué pueden ser tendientes al transporte iónico.

23.6 Para obtener altos estados de oxidación en los metales *d* de óxidos complejos, los compuestos se preparan normalmente a la menor

temperatura posible que sea compatible con la reacción. Analice las razones termodinámicas para usar estas condiciones y explique por qué la temperatura óptima para producir YBCO incluye una etapa final de recocido cerca de los 450° C.

23.7 El calentamiento de un óxido complejo con amoniaco puede llevar a la nitruración o a la reducción. Describa los productos que podrían formarse cuando se calienta el Sr_2WO_4 en amoniaco.

23.8 Describa el tema de factores de ocupación en Fe_3O_4, Cr_3O_4 y Mn_3O_4 y cómo este factor de ocupación se relaciona con los factores de estabilización del campo de ligantes.

23.9 Las perovskitas, como la ABO_3, usualmente tienen el ion dipositivo en la posición A y un ion de mayor estado de oxidación en la posición B. ¿Cuáles son los factores que conducen a esta preferencia?

23.10 Los superconductores se clasifican usualmente como de tipo I o II. Describa la característica física que determina la clasificación de un superconductor en uno u otro de estos dos tipos.

23.11 El compuesto superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ se describe como una estructura parecida a la perovskita. Ignore los problemas de carga en los iones para describir la diferencia entre esta estructura y la de la perovskita.

23.12 Establezca las dos generalizaciones de Zachariasen que favorecen la formación de vidrio y aplíquelas a la observación de que al enfriar CaF_2 fundido se produce un sólido cristalino, mientras que al enfriar SiO_2 fundido a velocidades similares se produce un vidrio.

23.13 A partir de $TiCl_4$ y $AlCl_3$ proporcione un procedimiento razonable para generar un cerámico que contenga Al_2O_3 y TiO_2 policristalinos.

23.14 La reacción del ZrS_2 (parámetro reticular *c* igual 583 pm) con $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ da un compuesto con parámetro reticular *c* igual a 1 164 pm y la reacción con el $Co(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2$ da un producto con el parámetro reticular correspondiente igual a 1 161 pm. El ZrS_2 no reacciona con $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)$. Explique estas observaciones.

23.15 Describa las interacciones entre las unidades Mo_6S_8 de una fase de Chevrel.

23.16 Explique las diferencias en las propiedades de las zeolitas, zeotipos (esqueletos construidos a partir de especies oxotetraédricas diferentes del AlO_4 y SiO_4) y los esqueletos metalo-orgánicos.

23.17 ¿Cuáles son las propiedades de un pigmento inorgánico ideal?

23.18 Compare y contraste las químicas del grafito y del C_{60} respecto a sus compuestos en asociación con los metales alcalinos.

23.19 "La reactividad incrementada que permite el diseño y la síntesis de materiales basados en unidades moleculares también significa que dichos compuestos no son adecuados para muchas aplicaciones que actualmente utilizan materiales inorgánicos." Comente esta afirmación.

Nanomateriales, nanociencia y nanotecnología

24

La química inorgánica se centra a menudo en entidades con dimensiones atómicas y moleculares que van de 0.1 a 10 nm, mientras que la química del estado sólido y la química de materiales han tratado tradicionalmente con materiales sólidos que poseen dimensiones superiores a 100 nm. En la actualidad existe un gran interés en materiales que se encuentran entre esas dos escalas, porque exhiben propiedades únicas. En este capítulo, el interés se centra en materiales que tienen una dimensión crítica entre 1 y 100 nm. Se introducen los principios físicos y químicos fundamentales que ilustran por qué esos nanomateriales han generado tal interés y se describe la tecnología usada para generarlos y explotarlos. En la primera parte del capítulo se estudian los nanomateriales, la nanociencia y la nanotecnología desde una perspectiva histórica, junto con definiciones y ejemplos, mientras que en la segunda parte se analizan los avances en los métodos de caracterización y de fabricación que nos permiten hacer nanomateriales de alta calidad. Lo esencial del capítulo se halla en la tercera parte, donde damos ejemplos de nanomateriales para plantear la forma como los principios químicos y las propiedades de materiales son diferentes o superiores en el régimen de nanoescalas.

Todos los materiales exhiben una jerarquía de niveles estructurales. Los químicos están familiarizados desde hace tiempo con los niveles estructurales atómicos, moleculares, de celda unitaria y electrónicos debido a que las interacciones de escala atómica desempeñan un papel principal en muchas de las propiedades de materiales, como veremos en relación con las conductividades eléctricas de semiconductores y sólidos que contienen defectos de puntuales (capítulo 23).

Los científicos de materiales han estado interesados desde hace tiempo en la estructura de materiales desde la escala micro (10^{-6} m, 1 μm, *micrón*) hasta la macro (gran volumen), así como en las propiedades de materiales que son controlados por estructuras existentes en esas escalas y que interactúan en éstas. Ellos han estudiado cómo las propiedades físicas a esas escalas se desvían de las predichas por extrapolación de escalas mayores y también las desviaciones respecto al motivo estructural básico, como la presencia de defectos de línea, de plano y de volumen. Por ejemplo, los cristales contienen a menudo una enorme cantidad de regiones donde una parte del cristal está desplazada en relación con la otra parte. Estas dislocaciones afectan la fuerza, el crecimiento del cristal, la conductividad eléctrica y otras propiedades físicas.

En este capítulo se estudian los **nanomateriales**, es decir, materiales que tienen cierta dimensión crítica entre 1 y 100 nm. Sobre esta escala intermedia, los efectos de las escalas con longitudes subnanométricas y micrométricas pueden desempeñar el mismo papel e intervenir efectos cuánticos para dar origen a propiedades fascinantes.

Fundamentos

Es suavemente útil entender los nanomateriales desde las perspectivas histórica, empírica y química.

Fundamentos
24.1 Terminología e historia
22.2 Nuevas propiedades ópticas de los materiales

Caracterización y fabricación
24.3 Métodos de caracterización
24.4 Fabricación de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba
24.5 Síntesis de nanopartículas basada en una solución
24.6 Síntesis de nanopartículas en fase vapor
24.7 Síntesis en la que se utilizan esqueletos, soportes y sustratos

Materiales artificialmente dispuestos en capas
24.8 Pozos cuánticos y pozos cuánticos múltiples
24.9 Superredes de estado sólido
24.10 Estructuras cristalinas artificialmente dispuestas en capas

Nanoestructuras autoensambladas
24.11 Fabricación mediante autoensamblaje y de abajo hacia arriba
24.12 Química supramolecular y morfosíntesis
24.13 Control dimensional en nanoestructuras

Nanomateriales bioinorgánicos
24.14 DNA y nanomateriales
24.15 Nanomateriales naturales y artificiales: biomimética
24.16 *Bionanocompósitos*

Nanocompósitos inorgánicos-orgánicos
24.17 Usos y estrategias de diseño
24.18 Nanocompósitos poliméricos

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS

24.1 Terminología e historia

Puntos clave: Un nanomaterial es cualquier material que tenga una dimensión crítica en la escala de 1 a 100 nm; una definición más exclusiva es que un nanomaterial es una sustancia que exhibe propiedades ausentes tanto en el estado sólido molecular como en volumen por poseer una dimensión crítica en este intervalo.

El prefijo *nano* estará presente en muchas combinaciones a lo largo del capítulo. La **nanociencia** es el estudio de las propiedades de la materia que tiene escalas de longitud entre 1 y 100 nm, mientras que la **nanotecnología** es el conjunto de procedimientos para manipular materia a esta escala a fin de construir entidades con nanodimensiones para propósitos útiles; sin embargo, algunas definiciones son más restrictivas. Así, un *nanomaterial* es aquel material sólido que existe en la escala de 1 a 100 nm *y* exhibe propiedades nuevas relacionadas con su escala. Asimismo, la *nanociencia* en ocasiones también se restringe al estudio de *nuevos* efectos que surgen *sólo* en materiales existentes en la nanoescala; una *nanotecnología* también se limita a los procedimientos para crear *nuevas* funcionalidades que *sólo* son posibles manipulando materia en la escala del nanómetro.

La versión original de la nanotecnología ocurrió en la naturaleza, donde los organismos desarrollaron la capacidad para manipular la luz y la materia en una escala atómica a fin de construir dispositivos que realizan funciones específicas, como almacenar información, reproducirse y moverse. En este sentido, el DNA es el nanomaterial último, ya que almacena información como la secuencia de pares básicos que están espaciados alrededor de 0.3 nm. Por su parte, las moléculas de DNA plegadas tienen una densidad de información de más de 1 Tb cm^{-2}(1 Tb = 10^{12} bits), que es muy superior a la alcanzada por la mayoría de los sistemas de almacenamiento de datos en la actualidad. La fotosíntesis es otro ejemplo de nanotecnología biológica en la cual se explotan nanoestructuras para absorber luz, separar la carga eléctrica, transportar protones y por último convertir la energía solar en energía química biológicamente útil. Nuestra necesidad de captar energía solar también se ha trasladado a la nanoescala, donde los nanocatalizadores han mejorado nuestra capacidad para convertir luz en energía eléctrica usando materiales fotovoltaicos.

Los seres humanos han practicado la nanotecnología durante siglos, aunque se trataba más bien de un arte que de una ciencia o una disciplina de la ingeniería. Por ejemplo, las sales de oro y plata se han utilizado durante largo tiempo para dar color al vidrio: el oro produce un vidrio de color rojo y la plata uno de color amarillo. En el vidrio de color, los átomos metálicos forman nanopartículas (antes conocidas como *partículas coloidales*) con propiedades ópticas que dependen en gran medida de su tamaño. En la actualidad los nanopigmentos metálicos se están convirtiendo en un punto focal de la nanotecnología médica debido a que pueden usarse para marcar el DNA y otras nanopartículas. Otros ejemplos tradicionales de nanotecnología incluyen las partículas a nanoescala fotosensibles en emulsiones de halogenuros de plata utilizadas en fotografía y los gránulos de carbono a nanoescala en el "negro de carbono" usado para reforzar llantas y en tinta para impresoras.

La ciencia y la ingeniería de la nanotecnología comenzaron a tomar forma en la segunda mitad del siglo xx. Un significativo paso hacia delante en este sentido ocurrió cuando Gerd Binning y Heinrich Rohrer diseñaron el microscopio de barrido por tunelaje, que fue el predecesor de las demás formas del microscopio de sonda de barrido (sección 24.3). Más adelante se usó una sonda de barrido de punta para recolocar átomos sobre una superficie con el fin de deletrear palabras, demostrando así una capacidad para manipular y caracterizar estructuras de nanoescala. En consecuencia, el trabajo en las áreas de nanociencia y nanotecnología ha sido multidisciplinario y de alcance diverso. En este capítulo, el objetivo es hacer una introducción a este campo tan amplio, destacando la importancia de la química inorgánica en la investigación multidisciplinaria dirigida a comprender la función de los nanomateriales.

24.2 Nuevas propiedades ópticas de los materiales

Los efectos de confinamiento llevan a algunas de las manifestaciones fundamentales de los fenómenos de nanoescala en materiales y se usan con frecuencia como punto de partida para estudiar la nanociencia. Como resultado de tales efectos aparecen propiedades ópticas novedosas en las nanopartículas, los cuales se están explotando a favor de las tecnologías de la información, biológica, de sensores y de energía.

(a) Nanopartículas semiconductoras

Puntos clave: El color de los puntos cuánticos es dictado por los fenómenos de confinamiento cuántico y por la localización de la partícula; la cuantización de las bandas HOMO-LUMO lleva a efectos ópticos novedosos que involucran transiciones interbanda e intrabanda.

Las nanopartículas semiconductoras se han investigado en forma intensiva debido a sus propiedades ópticas. Estas partículas se conocen con frecuencia como **puntos cuánticos** porque los efectos cuánticos adquieren importancia en esas partículas tridimensionalmente confinadas (puntos). Dos efectos importantes ocurren en los semiconductores cuando los electrones están confinados a regiones minúsculas: primero, la brecha de energía HOMO-LUMO aumenta a partir del valor observado en cristales voluminosos; segundo, los niveles de energía electrónica en los LUMO (y los agujeros —la ausencia de electrones— en los HOMO) se cuantizan, como los de la partícula en una caja. Ambos efectos desempeñan un papel importante para determinar las propiedades ópticas de los puntos cuánticos.

El **confinamiento cuántico**, el atrapamiento de electrones y agujeros en regiones diminutas, proporciona un método para ajustar o diseñar la brecha entre bandas de los materiales. Las transiciones electrónicas entre estados en la banda de valencia (los llamados estados HOMO) y la banda de conducción (los estados LUMO) se denominan **transiciones interbanda**, y la energía mínima para esas transiciones aumenta en los puntos cuánticos relativos a aquellos en los semiconductores en bloque. A su vez, las transiciones interbanda controlan las propiedades luminiscentes de los puntos cuánticos y como la brecha entre bandas es una función del tamaño de los puntos, será posible diseñar su luminiscencia simplemente si se cambia su tamaño. En realidad, la brecha entre bandas puede diseñarse a la medida a través de todo el espectro del visible. Uno de los usos excitantes de los puntos cuánticos es como cromóforos para **biomarcadores**, en los que puntos de diferentes tamaños se funcionalizan para detectar diversos analitos biológicos. Resulta que (según veremos), aunque emiten longitudes de onda modulables específicas, los puntos cuánticos muestran absorción de banda ancha para energías por arriba de la brecha entre bandas. El punto intrigante para las bioaplicaciones es que resulta posible excitar un arreglo de distintos cromóforos de puntos cuánticos con una excitación de banda ancha sencilla y detectar de manera simultánea analitos múltiples a partir de sus distintas emisiones ópticas.

La segunda manifestación de confinamiento cuántico es que los niveles de energía cuantizada disponibles dentro de un punto cuántico no tienen un momento lineal neto (son ondas estacionarias) y, por tanto, las transiciones entre ellas no requieren una transferencia de momento. Como resultado de ello, las probabilidades de transición entre dos estados cualesquiera es alta. Esta falta de dependencia del momento explica también la naturaleza de la absorción de banda ancha de los puntos cuánticos, ya que las probabilidades son altas para la mayoría de las transiciones de los estados de banda de valencia ocupados a los estados de banda de conducción desocupados. Las probabilidades también son altas para las **transiciones intrabanda**, es decir, transiciones electrónicas entre estados en la banda LUMO o de agujeros en la banda HOMO. Estas transiciones intrabanda relativamente intensas suelen estar en la región infrarroja del espectro y actualmente se utilizan para fabricar dispositivos como fotodetectores infrarrojos, sensores o láseres.

(b) Nanopartículas metálicas

Puntos clave: Los colores de las nanopartículas metálicas dispersas en un medio dieléctrico son dominados por la absorción de plasmones superficiales localizados, la oscilación colectiva de electrones en la interfase metal-dieléctrico.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas surgen de un efecto electrodinámico complejo que es influido fuertemente por el medio dieléctrico circundante; a su vez, la luz que choca en las partículas metálicas causa excitaciones ópticas a sus electrones. El principal tipo de excitación óptica que ocurre es la oscilación colectiva de electrones en la banda de valencia del metal. Tales oscilaciones coherentes ocurren en la interfaz de un metal con un medio dieléctrico y se llaman **plasmones superficiales.**

En las partículas voluminosas, los plasmones superficiales son ondas que viajan y se caracterizan por un momento lineal. Para excitar plasmones mediante el uso de fotones en la mayoría de los metales, *los momentos del plasmón y el fotón deben coincidir.* Esta coincidencia es posible sólo para geometrías muy específicas de la interacción entre la luz y la materia y contribuye

débilmente a las propiedades ópticas del metal; sin embargo, en nanopartículas los plasmones superficiales son localizados y no tienen un momento característico. Como resultado de ello, los momentos del plasmón y del fotón no necesitan corresponderse y la excitación de plasmones ocurre con mayor intensidad. El máximo de la intensidad de la absorción de plasmones superficiales para oro y plata sucede en la región óptica del espectro, y por ello esas nanopartículas metálicas son útiles como pigmentos.

Las características de la absorción de plasmones dependen en gran medida del metal y de los alrededores dieléctricos, así como del tamaño y la forma de la nanopartícula. Para controlar los alrededores dieléctricos se diseñaron las llamadas nanopartículas *core-shell* compuestas, en las cuales capas metálicas de grosor a escala nanométrica encapsulan una nanopartícula dieléctrica. Las nanopartículas metálicas y las nanocapas metálicas se usan como sensores dieléctricos debido a que sus propiedades ópticas cambian cuando entran en contacto con diferentes materiales dieléctricos. En particular, el detector biológico es de interés porque los analitos biológicos pueden enlazarse a la superficie de la nanopartícula, causando un cambio detectable en la banda de absorción de los plasmones.

Caracterización y fabricación

A fines del siglo xx las florecientes actividades en las áreas de nanomateriales, nanociencia y nanotecnología estaban relacionadas estrechamente con los avances en la caracterización y la fabricación. En esta sección se estudian los conceptos básicos de los métodos de caracterización y fabricación a nanoescala que permiten diseñar nanomateriales y desarrollar nanotecnología.

24.3 Métodos de caracterización

Los grandes avances hechos en las nanociencias y la nanotecnología no se habrían dado sin la capacidad para caracterizar las propiedades estructurales, químicas y físicas a nanoescala de los materiales; además, la observación directa de la nanoestructura permite la existencia de relaciones significativas entre el procesamiento y las propiedades a ser diseñadas.

(a) Microscopia de sonda de barrido

Puntos clave: La microscopia de barrido por tunelaje usa la corriente de tunelaje de una punta aguda para construir la imagen de una superficie y caracterizarla; a su vez, la microscopia de fuerza atómica responde a las fuerzas intermoleculares para construir la imagen de la superficie.

La **microscopia de barrido por tunelaje** (STM) fue la primera de una serie de **microscopias de sonda de barrido**, las cuales son técnicas que permiten la imagenología de la superficie de materiales al usar sondas físicas sensibles y agudas. Todas esas técnicas usan una sonda de punta aguzada en cercana proximidad (o en contacto) con el espécimen y construyen una imagen mediante el escaneo de la sonda sobre la superficie del espécimen monitoreando la variación espacial en el valor de un parámetro físico, como la diferencia de potencial, corriente eléctrica, campo magnético y fuerza mecánica. Los ejemplos más conocidos de microscopios de sonda de barrido son la STM y la **microscopia de fuerza atómica** (AFM).

En STM, una punta conductora atómicamente aguda barre alrededor de 0.3-10 nm por arriba de la superficie de la muestra. Los electrones localizados en la punta conductora, que se mantienen a un potencial constante o a una altura constante por arriba de la muestra, pueden hacer un tunelaje a través de la brecha con una probabilidad que está relacionada exponencialmente con la distancia hacia la superficie. Como resultado de ello, la corriente de tunelaje de electrones representa la distancia entre la muestra y la punta. Si la punta se escanea sobre la superficie a una altura constante, la corriente representará el cambio en la topografía de la superficie. El movimiento de la punta a una altura constante con gran precisión se logra usando un cerámico piezoeléctrico para los desplazamientos de la punta en diferentes direcciones.

Por lo general, las sondas STM son fabricadas para tener sólo unos cuantos átomos en la punta. El método más sencillo para crear tales puntas agudas es por medio de un grabado electrolítico o electromecánico. En una técnica, un alambre de tungsteno delgado se coloca en una solución de hidróxido de potasio y una corriente eléctrica pasa a través de él.

En la AFM, los átomos en la punta de la sonda interactúan con los átomos superficiales de la muestra a través de fuerzas moleculares (como las interacciones de van der Waals). El brazo voladizo mantiene las flexiones de la sonda hacia arriba y hacia abajo en respuesta a las fuerzas y el grado de la desviación es monitoreado con un rayo láser reflejado. Las variantes en la MFA incluyen el **microscopio de fuerza friccional**, que mide variaciones químicas en la superficie; el **microscopio de fuerza magnética**, que usa una punta magnética para construir la imagen de la estructura magnética; el **microscopio de fuerza electrostática**, que utiliza puntas sensibles a los campos eléctricos, y el **microscopio de escaneo de capacitancia**, en el cual la punta se usa como un electrodo en un capacitor. Ahora también se realiza la **AFM de reconocimiento molecular**, en la cual la punta es funcionalizada con ligantes específicos y se mide la interacción entre la punta funcionalizada y la superficie. Estos microscopios pueden proporcionar una resolución nanométrica de las propiedades químicas en la superficie. La AFM también puede actuar como un medio para establecer patrones. En la **nanolitografía de pluma de inmersión** (DPN, figura 24.1), la punta de una AFM se usa como bolígrafo. Si se emplea una tinta que contenga entidades moleculares, podrán formarse monocapas autoensambladas a través del transporte molecular de la nanotinta a la superficie del sustrato sólido.

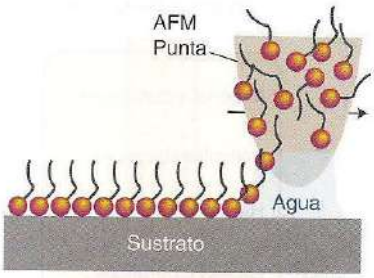


Figura 24.1 Proceso de nanolitografía de bolígrafo mojado. (Adaptada de C. Mirkin.)

La **microscopia óptica de barrido de campo cercano** (SNFOM) combina la interacción local de una sonda de barrido y un espécimen con métodos bien establecidos de espectroscopia óptica. La resolución de la espectroscopia óptica convencional está limitada por la longitud de onda de la fuente de luz, pero cuando dicha fuente es llevada al interior a unos cuantos diámetros atómicos de la superficie y se usa una apertura a escala nanométrica, el confinamiento local del campo electromagnético permite una resolución espacial muy mejorada (de alrededor de 20 nm) para investigar propiedades químicas locales de estructuras a nanoescala.

(b) Técnicas de microscopia electrónica

Punto clave: Los microscopios de transmisión y de escaneo usan electrones para construir la imagen de la muestra en una forma similar a los microscopios ópticos.

El microscopio electrónico de construcción de imágenes opera como el microscopio óptico convencional, pero, a diferencia de los fotones de imagenología como en el microscopio visible, los microscopios electrónicos usan electrones. En esos instrumentos, los haces de electrones son acelerados a través de 1-200 kV y se usan campos eléctricos y magnéticos para converger en los electrones. En la **microscopia de transmisión electrónica** (TEM), el haz de electrones pasa a través de la pequeña muestra que es examinada y reflejada en una pantalla fosforescente. En la **microscopia de barrido electrónico** (SEM), el haz es escaneado sobre el objeto y del haz reflejante (dispersado) se obtiene la imagen gracias al detector. La resolución última de la SEM depende de cuán agudamente se concentre el haz incidente sobre la muestra, cómo se mueva sobre la muestra y cuánto se expanda el haz en ella antes de que se refleje. En ambos microscopios, las sondas electrónicas causan la producción de rayos X con energías características de la composición elemental del material. Como tal, la **espectroscopia de dispersión de energía** de esos rayos X característicos se usa para cuantificar la composición de los materiales usando microscopios electrónicos.

La principal ventaja del SEM sobre el TEM es que puede formar imágenes de muestras de opacas a los electrones sin necesidad de llevar a cabo difíciles preparativos de especímenes. Por tanto, es el método de microscopia electrónica idóneo para la caracterización directa de los materiales; sin embargo, las muestras de SEM necesitan ser conductoras porque de otra manera los electrones pueden colectarse en la muestra e interactuar con el haz de electrones, dando como resultado un desenfoque. Las muestras no conductoras deben entonces cubrirse con una capa delgada de metal, por lo general oro o aluminio. La TEM se usa a menudo para realizar la imagenología de las muestras biológicas de transparentes a los electrones y, como ofrece resolución atómica, también se utiliza para estudios de materiales de alta resolución. Se requiere mucho cuidado y gran cantidad de tiempo para preparar especímenes de alta resolución, lo que limita el número de especímenes que pueden observarse en la TEM.

24.4 Fabricación de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba

Puntos clave: Los métodos de fabricación de arriba hacia abajo graban o agregan rasgos a nanoescala de un bloque de material usando métodos físicos; los métodos de fabricación de abajo hacia arriba ensamblan átomos o moléculas en una forma controlada para construir nanomateriales pieza por pieza.

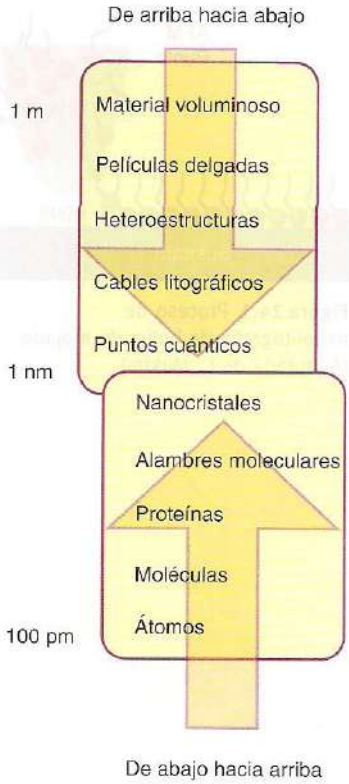


Figura 24.2 Dos técnicas para hacer estructuras a nanoescala. La técnica de arriba hacia abajo comienza con objetos más grandes que son cortados en objetos a nanoescala; la técnica de abajo hacia arriba se inicia con objetos más pequeños que se combinan en objetos a nanoescala.

Existen dos técnicas básicas para fabricar entidades a nanoescala. La primera consiste en tomar un objeto a macroescala (o a microescala) y realizar patrones a nanoescala. Los métodos de este tipo se denominan **enfoques de arriba hacia abajo**, en los cuales, los patrones primero se diseñan a gran escala, se reducen sus dimensiones laterales y luego se utilizan para transferir los rasgos nanoescalados a o sobre un bloque de material. Las interacciones físicas se usan en las aproximaciones de fabricación de arriba hacia abajo, como la litografía, el estampado mecánico o la impresión a nanoescala. El enfoque más común y conocido es la fotolitografía, la técnica usada para fabricar circuitos a escala muy grande que tienen dimensiones características en la escala de los 100 nm (figura 24.2). La segunda técnica consiste en construir objetos más grandes controlando el arreglo de sus objetos componentes de menor escala. Los métodos de esta clase se llaman **enfoques de abajo hacia arriba** y comienzan con el control sobre los arreglos de átomos y moléculas. En este capítulo se hace énfasis en el enfoque de abajo hacia arriba para la fabricación a nanoescala, debido a que se enfoca en las interacciones de átomos y moléculas y su arreglo en estructuras funcionales más grandes.

Los dos enfoques básicos más utilizados para preparar nanomateriales —métodos de solución y métodos de fase vapor— son métodos de abajo hacia arriba, ya que se ejerce un control sobre el arreglo de átomos individuales para lograr estructuras de mayor escala.

24.5 Síntesis de nanopartículas basada en una solución

Puntos clave: Los métodos sintéticos basados en soluciones son las principales técnicas para la síntesis de nanopartículas porque tienen reactivos atómicamente mezclados y muy móviles, permiten la incorporación de moléculas estabilizadoras y han tenido gran éxito en la práctica; las dos etapas de cristalización a partir de la solución son la nucleación y el crecimiento.

Como se analizó en el capítulo 23, las dos técnicas básicas para generar sólidos inorgánicos son los métodos de combinación directa y los métodos basados en una solución. Los primeros no se prestan para la síntesis de nanoparticulas, pues los reactivos tienden a ser más grandes que las nanopartículas y, en consecuencia, requieren tiempos prolongados para alcanzar el equilibrio; además, el uso de temperaturas elevadas lleva al crecimiento de partículas y al engrosamiento durante el periodo de reacción, lo cual da como resultado tamaños cristalinasitos grandes. Sin embargo, hay algunos ejemplos del uso de molido con esferas mecánicas a baja temperatura para romper polvos macroscópicos en nanopartículas; aunque los métodos basados en soluciones permiten un excelente control sobre la cristalización de materiales inorgánicos y son muy utilizados. Las técnicas empleadas para preparar nanopartículas son similares a las descritas en el capítulo 23 para elaborar compuestos de estado sólido. Debe ponerse un cuidado especial para controlar el tamaño y la forma de las partículas durante la síntesis de nanopartículas, así como la uniformidad en el tamaño y la forma. Si se mejora el proceso cristalización a partir de una solución, las partículas altamente monodispersas, configuradas de manera uniforme, de un amplio intervalo de composiciones podrán prepararse a partir de combinaciones de los elementos de la tabla periódica.

Como los reactivos en métodos basados en soluciones se mezclan en una escala atómica y se solvatan en un medio líquido, la difusión es rápida y las distancias de difusión suelen ser pequeñas. Por consiguiente, las reacciones pueden llevarse a cabo a baja temperatura, lo cual minimiza el crecimiento dirigido de partículas térmicamente que es problemático en los métodos de combinación directa. Aunque las especificidades de cada reacción difieren en gran medida, las etapas básicas en la química de soluciones son:

1 Solvatar las especies reactivas y los aditivos.
2 Formar núcleos estables a partir de la solución.
3 Hacer crecer las partículas sólidas mediante la adición de material hasta que se consuman las especies reactivas.

Ejemplo 24.1 Control de la nucleación durante la síntesis de nanopartículas

Use argumentos termodinámicos relacionados con la cristalización de una fase para describir cómo generar una pequeña explosión de nucleación homogénea en una solución.

Respuesta La formación de núcleos sólidos estables se controla mediante la fuerza impulsora termodinámica de la reacción, que puede controlarse al ajustarse la composición de las diferen-

tes especies de solución y la temperatura (así como la presión para las técnicas hidrotermales). Como ocurre con la mayoría de las reacciones químicas hay una barrera de activación para la reacción cristalización, que evita que se formen instantáneamente muchos núcleos estables. Para superar esta barrera en un solo brote breve se debe mover con rapidez la solución a una condición de alto desequilibrio en la cual la fuerza impulsora para la nucleación se vuelve muy grande y la barrera se hace pequeña; después ocurre la nucleación homogénea de amplia difusión de muchas partículas. Esta nucleación mueve en forma acelerada al sistema de nuevo hacia el equilibrio y suprime la nucleación adicional.

Autoevaluación 24.1 Use un argumento similar para describir la síntesis de nanopartículas de *core-shell*.

El propósito principal en la síntesis de soluciones es generar de manera controlada la formación simultánea de grandes cantidades de núcleos estables que experimenten poco crecimiento adicional. Si éste ocurre, deberá ser de manera independiente del paso de nucleación, ya que entonces todas las partículas tienen una oportunidad de crecer a tamaños similares. Si se realiza con éxito, las partículas serán monodispersas y estarán ubicadas dentro del intervalo nanométrico. El inconveniente del método de solución es que las partículas pueden experimentar **maduración de Ostwald**, en la cual partículas más pequeñas en la distribución se redisuelven y sus especies solvatadas se vuelven a precipitar en partículas más grandes, aumentando así la distribución de tamaños y la reducción del conteo de partículas totales. Para evitar esta maduración no deseada se agregan **estabilizadores**, es decir, moléculas surfactantes que ayudan a estabilizar las partículas contra el crecimiento y la disolución.

Como hay muchos métodos para sintetizar nanopartículas, limitaremos este análisis a unos cuantos ejemplos muy conocidos. En 1857, Michael Faraday encontró que la reducción de una solución acuosa de $[AuCl_4]^-$ con fósforo en CS_2 produjo una suspensión de color rojo intenso que contenía nanopartículas de oro. Como el azufre forma enlaces con el oro, las especies que contienen azufre son buenos agentes estabilizadores y las moléculas estabilizadoras más utilizadas para las nanopartículas de oro contienen un grupo tiol (—SH). Se diseñó un enfoque con la misma idea que la de Faraday para controlar el tamaño y la dispersión de las nanopartículas de oro usando $[AuCl_4]^-$ y estabilizadores de tiol. La reacción es relativamente sencilla y el procedimiento produce nanopartículas de oro estables en aire con diámetros entre 1.5 y 5.2 nm con dispersión reducida en el tamaño. En este **enfoque de Brust-Schiffrin**, el $[AuCl_4]^-$ primero se transfiere de agua a metilbenceno (tolueno) utilizando bromuro de tetraoctilamonio como agente de transferencia de fase. El tolueno contiene dodecanetiol como estabilizador, y después de la transferencia se usa $NaBH_4$ como un agente reductor para precipitar nanopartículas de Au con grupos superficiales de dodecanetiol:

Transferencia:

$$[AuCl_4]^-(ac) + N(C_8H_{17})_4^+(disolv.) \rightarrow N(C_8H_{17})_4^+ + AuCl_4^-(disolv.)$$

Precipitación (de la nanopartícula $[Au_m(C_{12}H_{25}SH)_n]$):

$$m\,[AuCl_4]^-(disolv.) + n\,C_{12}H_{25}SH(disolv.) + 3m\,e^- \rightarrow 4m\,Cl^-(disolv.) + [Au_m(C_{12}H_{25}SH)_n](disolv.)$$

donde disolv. es el tolueno. La relación del estabilizador ($C_{12}H_{25}SH$) al metal (Au) controla el tamaño de partícula en el sentido de que las proporciones estabilizador:metal más altas llevan a los tamaños de *core* más pequeños del metal. Al agregar rápidamente el $NaBH_4$ reductor y al enfriar el sistema con prontitud después de que termina la reacción, se forman nanopartículas más pequeñas y más monodispersas. La adición rápida del reductor mejora la probabilidad de la formación simultánea de todos los núcleos. Al enfriar con rapidez la solución, se minimizan tanto el crecimiento posnucleación como la disolución de partículas. Pueden usarse enfoques similares para otras nanopartículas metálicas.

Los puntos cuánticos de materiales como GaN, GaP, GaAs, InP, InAs, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS y CdSe se han investigado por sus propiedades ópticas (sección 24.2), ya que su absorción interbanda exhiben fluorescencia en el espectro visible. Como un primer ejemplo de su preparación, el dimetilcadmio se disuelve en una mezcla de trioctilfosfina (TOP) y óxido de trioctilfosfina (TOPO), y la fuente de selenio, que a menudo es selenio disuelto en TOP o TOPO, se agrega a temperatura ambiente. La solución se inyecta en un recipiente de reactivo que contiene TOPO vigorosamente agitado, caliente, que permite la nucleación muy difundida de puntos

cuánticos de CdSe TOPO-estabilizados. La adición de líquido a temperatura ambiente reduce la temperatura de la solución y evita mayor nucleación o crecimiento (ya que las barreras de activación son demasiado altas). Enseguida la solución se recalienta a una temperatura que permita el crecimiento lento, pero sin más nucleación. Este paso lleva a nanopartículas con distribuciones estrechas de tamaños, que se encuentran en el intervalo de 2-12 nm. De manera alternativa, se han buscado y desarrollado métodos sintéticos menos peligrosos.

El sulfuro de cadmio puede hacerse crecer en soluciones acuosas con pH controlado de sales de Cd(II) con estabilizadores de polifosfato mediante la adición de una fuente de azufre. Por ejemplo, a pH = 10.3 la adición de Na_2S provoca la precipitación de nanoparticulas de CdS a partir de soluciones acuosas que contienen $Cd(NO_3)_2$ y polifosfato de sodio. El tamaño de estos puntos cuánticos oscila entre 1 y 10 nm y es controlable a través de concentraciones de reactivos y de la rapidez de adición del reactivo.

Las nanopartículas de óxido también pueden hacerse crecer mediante métodos de solución. Múltiples aplicaciones usan partículas coloidales de óxidos como SiO_2 y TiO_2 para alimentos, tinta, pinturas y revestimientos, entre otros artículos. Muchos de los esfuerzos por lograr el crecimiento de nanopartículas de óxido controladas parten de un trabajo anterior en cerámica tradicional y aplicaciones coloidales, en el que se usan tamaños de partícula que van de 1 nm a 1 μm. La sílice, SiO_2, y la titania (dióxido de titanio), TiO_2, son tal vez los óxidos mejor conocidos que se hacen crecer para solución. Los esquemas típicos implican la hidrólisis controlada de alcóxidos de metal. Todas las reacciones de hidrólisis exitosa de alcóxidos metálicos tratan de seguir las mismas reglas básicas descritas antes: la etapa de nucleación controlada y la etapa de crecimiento lento se realizan de manera independiente. En todos los casos, para controlar el tamaño y la forma finales de las partículas se requieren el monitoreo estricto del pH, la química de precursores, la concentración de reactivos, la rapidez de adición del reactivo y la temperatura.

Un importante ejemplo del uso de óxidos de nanopartículas es en la celda solar fotoelectroquímica conocida como **celda de Graetzel**, la cual utiliza TiO_2 nanocristalino como medio para transferir electrones de un pigmento de organorrutenio a un conductor. La nucleación ocurre en la hidrólisis de isopropóxido de titanio que se agrega en gotas sobre ácido nítrico 0.1 M con agitación vigorosa. Las nanopartículas filtradas se colocan entonces en una autoclave y se les permite crecer mediante la adición hidrotermal de material. El tamaño, la forma y el estado de aglomeración se controlan al ajustar las condiciones ya sean de la nucleación o de la etapa de crecimiento.

24.6 Síntesis de nanopartículas en fase vapor

Puntos clave: Los métodos sintéticos en fase vapor son técnicas alternativas para la síntesis de nanopartículas, debido a que cuentan con reactivos atómicamente mezclados y muy móviles, los cuales pueden controlarse si se varían las condiciones; en la práctica han tenido mucho éxito.

Los mismos fundamentos concernientes a la nucleación y al crecimiento que son relevantes para la síntesis de soluciones se aplican a la síntesis en fase vapor. El vapor necesita estar sobresaturado hasta el punto en que una alta densidad de eventos de nucleación homogénea produce partículas sólidas en un brote pequeño, y el crecimiento debe limitarse y controlarse en un paso subsecuente, si es que va a ocurrir. Desde el punto de vista comercial, la síntesis en fase vapor se lleva a cabo para producir negro de carbono a nanoescala y sílice ahumada en grandes cantidades. Los metales, los óxidos, los carburos y los calcogenuros también pueden formarse fácilmente si se utilizan técnicas en fase vapor.

Sin embargo, hay varias diferencias entre las técnicas de fase vapor y las basadas en soluciones. En estas últimas, los estabilizadores pueden agregarse de una manera directa y controlable, y las partículas permanecen dispersas e independientes entre sí; en las técnicas en fase vapor los surfactantes o estabilizadores no se agregan con facilidad (aunque los estabilizadores de estado sólido son accesibles). Sin estabilizadores superficiales, las nanopartículas tienden a aglomerarse en partículas más grandes. Si las temperaturas durante el proceso son suficientemente altas, las partículas se sinterizan y se unen en una partícula más grande. Aunque los "aglomerados blandos" formados bajo la influencia de fuerzas intermoleculares débiles por lo general pueden redispersarse, no sucede lo mismo con los "aglomerados duros" (sinterizados parcialmente formados a temperatura intermedia) y con las partículas coalescentes (formadas a altas temperaturas). En consecuencia, las técnicas que llevan a aglomerados suaves suelen ser más adecuadas para la producción de nanopartículas. Debido a esas diferencias, la dispersión de tamaños de nanopartículas tiende a ser mejor en las técnicas basadas en soluciones que para las técnicas en fase vapor.

Las técnicas en fase vapor son métodos de síntesis atractivos para partículas cuando se requiere una operación continua o cuando los métodos de solución no producen nanopartículas de buena calidad. También pueden producir en forma directa materiales complejos, como compuestos dopados binarios y ternarios o partículas compuestas. Las técnicas en fase vapor se clasifican por el estado físico del precursor utilizado como reactivo y mediante el método de reacción, como la síntesis de plasma o la pirólisis a la flama. En cada caso, el reactivo se convierte en un vapor sobresaturado o sobrecalentado al que se permite reaccionar o enfriarse para forzar la nucleación. Los reactivos sólidos se vaporizan y luego se recondensan en métodos de condensación de gas (evaporación térmica para producir vapor), ablación láser, *sputtering* y métodos de descarga de chispas. Los precursores del líquido o el vapor se utilizan en pirólisis de *spray*, síntesis a la flama, pirólisis láser, síntesis de plasma y deposición química de vapor. En esta última, el vapor es transportado a un sustrato en el que ocurren la reacción y la nucleación sólida (figura 24.3). En una variación de este procedimiento, los precursores gaseosos son liberados en un reactor de paredes calientes y reaccionan de manera homogénea en la fase vapor para nuclear sólidos y las partículas que se colectan son recogidas corriente abajo. Los tamaños de partícula son controlados por rapideces de flujo, la química de precursores, concentraciones y tiempos de residencia en el reactor. Los ejemplos de materiales sintetizados por esta técnica incluyen metales, óxidos, nitruros y carburos como SiC, SiO_2, Si_3N_4, $SiC_xO_yN_z$, TiO_2, TiN, ZrO_2 y ZrN.

Los métodos de solución y de fase vapor pueden utilizarse para preparar nanopartículas compuestas, como nanocompósitos[1] *core-shell*. En ambas técnicas el enfoque es hacer crecer una segunda fase sobre un núcleo o nanopartícula inicial. El diseño de la reacción para producir nanopartículas *core-shell* mediante solución es directo siempre y cuando las características de la solución de ambos materiales sean similares; sin embargo, en la práctica es difícil encontrar materiales en las que las condiciones de síntesis se traslapen. Las técnicas en fase vapor ofrecen otra aproximación al diseño de partículas *core-shell*, al inyectar un segundo vapor en un reactor en la etapa de crecimiento.

Otro enfoque directo de la producción de nanopartículas en fase vapor es la **síntesis de plasma**, que puede usarse para sintetizar sólidos elementales, aleaciones y óxidos, así como nanopartículas *core-shell*. En este método, las partículas de gas o de sólido son alimentadas en un plasma en el que se vaporizan e ionizan a especies cargadas altamente energéticas. Dentro del plasma, las temperaturas pueden exceder los 10 kK; pero al dejar el plasma, la temperatura desciende con rapidez y la cristalización ocurre en condiciones lejos del equilibrio. Las nanopartículas se colectan corriente abajo desde la zona de plasma. Según el gas portador que haya (es decir, las condiciones de oxidación) pueden formarse sólidos elementales, *core-shell* o partículas del compuesto. En la figura 24.4 se muestran dos ejemplos de partículas de ferrita de níquel/zinc.

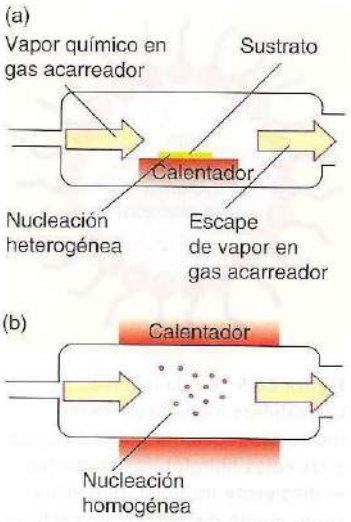
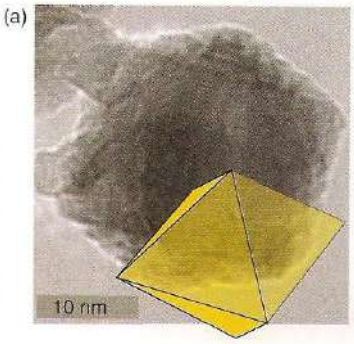


Figura 24.3 Métodos de vapor químico para lograr: (a) crecimiento de película delgada y (b) producción de nanopartículas.



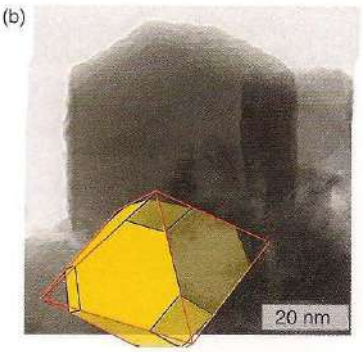


Figura 24.4 Imágenes micrográficas de transmisión electrónica de nanopartículas de $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ sintetizadas mediante síntesis de antorcha de plasma. Las formas de partícula están superimpuestas: (a) un octaedro y (b) un octaedro truncado. (Con base en imágenes proporcionadas por M. McHenry y R. Swaminatham.)

24.7 Síntesis en la que se utilizan esqueletos, soportes y sustratos

La **nucleación heterogénea**, que se presenta sobre una superficie existente, puede utilizarse para generar importantes tipos de nanoestructuras, incluidas materiales cerodimensionales, unidimensionales y bidimensionales. Los métodos son similares a los descritos: pueden ser físicos o químicos e implican cristalización a partir ya sea de líquidos o de vapores. La principal diferencia es que también interviene un agente externo que permite el control directo de la formación de nanopartículas. Este agente externo puede ser una estructura de esqueleto o de soporte que limita el tamaño del volumen de la reacción, como se describió en la sección 24.7a para explicar la síntesis de nanopartículas usando armazones de micela inversa y soportes grabados. Durante el crecimiento de la película delgada, el agente externo es un sustrato. Debido a su importancia en la síntesis de nanomateriales, en las secciones 24.7b y 24.7c se describe el crecimiento de la película delgada en sustratos.

(a) Recipientes para reacciones nanodimensionadas

Puntos clave: Al llevar a cabo reacciones en recipientes para reacciones a nanoescala, las dimensiones últimas de productos sólidos se limitan al tamaño del recipiente; una micela inversa tiene un centro acuoso en el cual pueden proceder reacciones.

Cuando la síntesis de una partícula se realiza en un recipiente a nanoescala, el tamaño final de partícula está limitado por las dimensiones del recipiente. Un protocolo popular es la **síntesis**

[1] *N. del R. T.*: Un compósito es un material constituido por más de un componente.

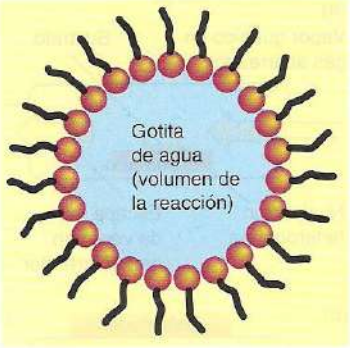


Figura 24.5 Micela inversa. Las cabezas hidrofílicas de las moléculas rodean la gotita de agua y las colas hidrofóbicas contactan el disolvente no polar, que actúa como medio disperso. Los reactivos son solvatados en la gotita de agua y luego llevados a reaccionar en los recipientes espacialmente limitados.

de micela inversa. Una micela inversa consiste en una dispersión en dos fases de líquidos inmiscibles, como el agua y el petróleo no polar. Incluyendo moléculas de surfactante anfipático (moléculas que tienen un extremo polar y otro no polar), la fase acuosa puede estabilizarse como esferas dispersas con un tamaño dictado por la proporción agua:surfactante (figura 24.5). El tamaño de las partículas cristalinas está limitado por el volumen micelar, que puede controlarse sobre la nanoescala. Ejemplos de nanopartículas formadas por esta técnica son Cu, Fe, Au, Co, CdS, CdSe, ZrO_2, ferritas y partículas *core-shell* como Fe/Au.

Un enfoque alternativo al nanograbado es el **grabado asistido por láser**, que se ha usado para generar arreglos de empaquetamiento compacto de nanopozos semiesféricos con volúmenes del orden de los zeptolitros ($1\ zl = 10^{-21}\ L = 10^{-24}\ m^3 = 10^3\ nm^3$). Los volúmenes de los nanopozos son manipulados mediante el cambio de la intensidad del láser, la presión entre el molde y el sustrato y al hacer que crezca un óxido amorfo sobre el silicio grabado antes de la nanocristalización. Los nanopozos con diámetros tan pequeños como 50 nm se han usado como cámaras de reacción para preparar nanocristales semiconductores. En las condiciones de máximo crecimiento, los nanocristales independientes se forman en nanopozos individuales (figura 24.6).

Ejemplo 24.2 Valoración del papel del volumen de los recipientes para reacciones a nanoescala

El uso de recipientes para reacciones a nanoescala combina técnicas de síntesis basadas en soluciones directamente con un crecimiento limitado del tamaño. Supóngase que una superficie se graba con impresiones hemisféricas de 100 nm de ancho que luego se usan como recipientes para reacciones. (a) ¿Cuál es el volumen del recipiente para reacciones? (b) ¿Cuál será el tamaño de una partícula de NaCl que es cristalizada en este recipiente para producir una partícula esférica individual? Supóngase una solución de 1.00 M NaCl(ac) y que la cristalización está en camino de completarse. La densidad de NaCl es 2 170 kg m^{-3} y su masa molar es de 58.442 g mol^{-1}.

Respuesta (a) El volumen de cada impresión hemisférica es la mitad del volumen de una esfera con radio de 50 nm:

$$V_{\text{solución}} = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = \frac{2}{3}\pi(5.0\times10^{-8}\ \text{m})^3 = 2.62\times10^{-22}\ \text{m}^3$$

(b) Como la concentración de la solución es 1.00 mol dm^{-3}, la cantidad de NaCl en la impresión hemisférica es

$$n = (1.00\times10^3\ \text{mol m}^{-3})\times(2.62\times10^{-22}\ \text{m}^3) = 2.62\times10^{-19}\ \text{mol}$$

La masa de esta cantidad de NaCl es

$$m = (2.62\times10^{-19}\ \text{mol})\times(58.442\ \text{g mol}^{-1}) = 1.53\times10^{-17}\ \text{g}$$

o 1.53×10^{-20} kg de NaCl en la solución. En consecuencia, el volumen de este NaCl es

$$V_{\text{NaCl}} = \frac{1.53\times10^{-20}\ \text{kg}}{2\,170\ \text{kg m}^{-3}} = 7.06\times10^{-24}\ \text{m}^3$$

Para determinar el tamaño de la partícula, usamos la definición del volumen y resolvemos para el diámetro (el doble del radio):

$$d = 2r = 2\left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{1/3} = 2\left(\frac{3}{4\pi}\times7.06\times10^{-24}\ \text{m}^3\right)^{1/3} = 2.38\times10^{-8}\ \text{m}$$

Por tanto, el diámetro de la partícula es de 23.8 nm.

Autoevaluación 24.2 *Para la misma solución, ¿cuán pequeña necesita ser la impresión hemisférica para hacer una partícula de 2 nm de diámetro?*

Como se analizó antes, la síntesis de soluciones a alta temperatura (150-250°C) es uno de los métodos más exitosos para controlar el tamaño y la forma de materiales nanocristalinos mediante la nucleación y el crecimiento en presencia de moléculas surfactantes selectivas, incluido el TOPO; sin embargo, la no homogeneidad en la inyección de precursores, la mezcla de reactivos y los gradientes de temperatura en el recipiente de la reacción pueden generar problemas para controlar la distribución de tamaños de nanopartículas. Los recipientes para reacciones pequeños, como las micelas inversas y las superficies grabadas con láser, proporcionan una opción atractiva para controlar la homogeneidad química y térmica. El uso de estructuras nanofa-

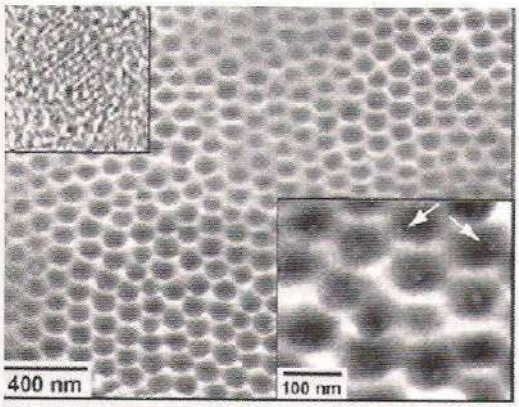


Figura 24.6 Imagen SEM de un arreglo de pozos a nanoescala que contiene un nanocristal de CdS por pozo. El recuadro inferior amplifica una pequeña área del arreglo, y las flechas blancas señalan cristales formados en los bordes de los pozos. El recuadro superior es una imagen TEM de un nanocristal de CdS individual retirado del arreglo de nanopozos mediante sonicación. (J.E. Barton y T.W. Odom, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1525.)

bricadas hechas a partir de dichos materiales permite el crecimiento y ensamblaje de nanocristales que son potencialmente más interesantes que las sales inorgánicas y los cristales orgánicos moleculares. Este protocolo para el crecimiento de nanocristales tiene varias ventajas, incluidas síntesis fáciles basadas en reacciones a granel, control de tamaños flexibles logrado con el uso de diferentes concentraciones de materiales precursores, preparación de nanocristales aislados en arreglos ordenados y plantillas reutilizables.

(b) Deposición física del vapor

Puntos clave: En los métodos de deposición física del vapor, un vapor de átomos, iones o clusters se adsorbe físicamente a la superficie y se combina con otras especies para crear un sólido; la epitaxia por haz molecular es una técnica en la que especies evaporadas de cargas elementales son dirigidas como un haz a un sustrato en el que existe crecimiento.

En los métodos de **deposición física del vapor** (PVD), los vapores se liberan desde su fuente a un sustrato sólido en el que cristalizan. Las especies gaseosas que llegan suelen ser átomos, iones o clusters de elementos. Hay varias formas generales de PVD que se utilizan de manera extensa: **epitaxia por haz molecular** (MBE), deposición electrónica y **deposición con láser de pulsos** (PLD). Las especies en fase gaseosa pueden tener energías cinéticas relativamente bajas al arribar (como en MBE) o energías cinéticas relativamente altas (como en la deposición electrónica y la PLD). El rasgo más importante que todos los métodos PVD tienen en común es la capacidad para lograr estequiometrías complejas de películas, ya sea mediante la transferencia de las diversas especies entre la fuente y la película o usando sistemas multifuente para compensar desviaciones de la composición ideal de la película. Como los métodos de deposición del vapor permiten depositar capas atómicas individuales en una forma controlada sobre un soporte o sustrato, pueden construirse arquitecturas a nanoescala a partir de la modalidad de abajo hacia arriba. En esta sección describiremos algunos principios fundamentales para esos procesos en sistemas que permiten en tiempo real, el control *in situ* sobre la nanoestructura de los materiales.

La epitaxia por haz molecular es una técnica de vacío ultraalto para el crecimiento de **películas epitaxiales** delgadas que tienen una relación cristalográfica definida con el sustrato subyacente. En la MBE, los haces moleculares se forman al calentar fuentes elementales hasta que los átomos se evaporan y se transportan balísticamente a la superficie del sustrato con energías cinéticas relativamente bajas (del orden de 1 eV). La presión global se mantiene muy baja a fin de evitar las colisiones dentro del haz. Para evitar que las especies salten hacia otras superficies del sistema y regresen al sustrato, gran parte del sistema se enfría con nitrógeno líquido. En esa forma, las especies elementales desviadas se adsorben en superficies y permanecen allí; este enfriamiento también ayuda a mantener el vacío. La estequiometría de la película y la rapidez de crecimiento de la película dependen en buena medida de los flujos de haces, que podrán controlarse si se ajustan las temperaturas de las fuentes elementales.

La **homoepitaxia** es el crecimiento epitaxial de una película delgada de un material sobre un sustrato del mismo material, mientras que la **heteroepitaxia** es el crecimiento epitaxial de una película delgada de un material en un sustrato de un material diferente. La heteroepitaxia introduce una tensión entre el material en crecimiento y el sustrato causado por su desajuste cristalográfico. Esta deformación puede llevar a un proceso de autoensamblaje en el que las islas a nanoescala forman arreglos ordenados en la superficie para minimizar las energías de

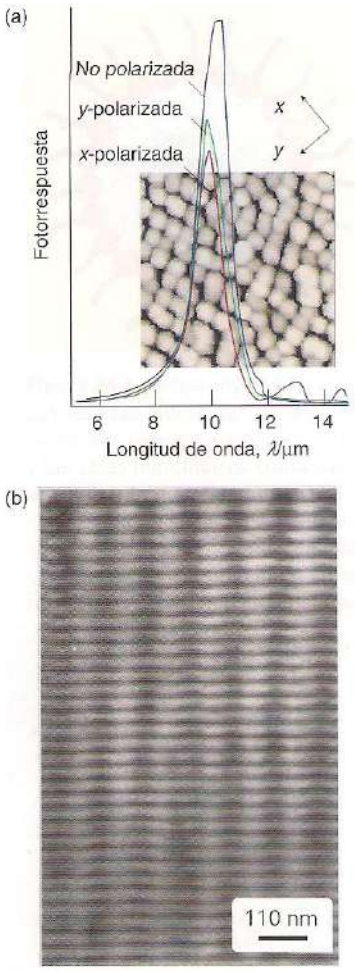


Figura 24.7 (a) Fotorrespuesta (en unidades arbitrarias) de puntos cuánticos de $(In_{0.2}Ga_{0.8})As$ formados con el uso de MBE. La banda de absorción de IR surge de la absorción intrabanda. La inserción es una imagen AFM de los puntos cuánticos, los cuales varían en dimensiones laterales entre 15 y 20 nm y en altura vertical en el intervalo de 3-7 nm. (b) Corte seccional de micrógrafo TEM de una superred ordenada de puntos cuánticos de $(In_{0.2}Ga_{0.8})As$ en una matriz de GaAs. (Cortesía de E. Towe.)

las deformaciones. Al alternar la deposición de dos materiales mediante MBE, puede crearse una estructura multicapa de puntos cuánticos ordenados (figura 24.7). Si se ajusta en forma apropiada la estructura del sustrato, también podrán crearse nanocables y nanopozos, así como las superredes y cristales artificialmente dispuestos en capas que describiremos más adelante.

La deposición con láser de pulsos es una versátil técnica de PVD que puede utilizarse para sintetizar una amplia variedad de películas delgadas de alta calidad (figura 24.8). En la PLD se usa un láser de pulsos para efectuar la ablación de un blanco, que libera un penacho de partículas atomizadas e ionizadas de su superficie que se condensan en un blanco cercano. El proceso de PLD suele producir películas de composición idéntica a la del sustrato, el cual es una simplificación mayor comparada con las técnicas que requieren sintonía fina o un equipo de control costoso para lograr una estequiometría específica. Esta simplificación hace atractiva a la PLD para la química de materiales exploratorios, ya que la estequiometría de cationes se controla en forma externa e independiente de los parámetros de la deposición. La técnica también permite controlar múltiples condiciones de deposición que alteran la termodinámica y la cinética del crecimiento, incluidas la temperatura de sustrato, la energía láser y las condiciones atmosféricas (presiones parciales de O_2, N_2 o Ar); puede llevarse a cabo a presiones de 500 mTorr (alrededor de 100 Pa) o menores. A su vez, la deposición con láser de pulsos puede lograr rapideces de crecimiento promedio similares a las de la MBE (por ejemplo, 100 pm s^{-1}) pero el crecimiento instantáneo es mucho más alto porque ocurre sólo en los intervalos cortos (de alrededor de 1 μs) inmediatamente después de que el pulso con láser de 10-20 ns efectúa la ablación del blanco. Por tanto, para un periodo muy breve hay una rapidez de llegada muy alta y una sobresaturación bastante considerable en la superficie del sustrato, llevando a rapideces de nucleación muy altas. Una diferencia adicional respecto a la MBE es que en la PLD las energías de las partículas que llegan al sustrato suelen ser de 10-100 eV, lo suficientemente grande para que exista la posibilidad de que las partículas que llegan dañen la película en crecimiento. No obstante, la PLD se ha usado para hacer crecer una variedad de superredes de alta calidad, como la película de superred de $SrMnO_3$ y $PrMnO_3$ mostrada en la figura 24.9 y descrita más adelante.

(c) Deposición química del vapor

Punto clave: En los métodos de deposición del vapor químico, un vapor de moléculas interactúa o se descompone químicamente en el sustrato o cerca de él, donde se adsorbe a la superficie y se combina con otras especies para crear un sólido y productos gaseosos residuales.

El control sobre estequiometrías complejas, la capacidad para lograr un crecimiento monocapa por monocapa y la consecución de películas de alta calidad no se limitan a las técnicas físicas de vapor. Las técnicas químicas, como la **deposición química del vapor metal/orgánico** (MOCVD) y la **deposición atómica de capas** (ALD), también proporcionan esos niveles de control. En contraste con los métodos físicos, en los cuales especies físicas se condensan directamente en un sustrato y reaccionan con otro, las técnicas químicas requieren que un precursor se descomponga químicamente en el sustrato o cerca de él a fin de liberar las especies que reaccionan con la película en crecimiento. Por consiguiente, en los métodos químicos de vapor debe considerarse la termodinámica de la descomposición de los precursores seleccionados, pues el vapor a menudo contiene elementos que deben incorporarse a las películas en crecimiento. Por lo general, la energía cinética de las especies que llegan es relativamente baja en las técnicas químicas y la temperatura del sustrato puede controlarse en forma externa.

En la figura 24.3 se muestra la disposición de un sistema de deposición química del vapor (CVD). Tales sistemas normalmente operan con un vacío moderado o incluso a presión atmosférica (en la región de 0.1-100 kPa). Sus rapideces de crecimiento pueden ser muy altas, más de 10 veces la de MBE o PLD. En las técnicas de CVD, la descomposición química de las moléculas de alimentación procede corriente arriba de la superficie de un sustrato sobre el cual crecerá el producto deseado. La descomposición de los reactivos gaseosos es activada por altas temperaturas, láseres o plasmas. Se han hecho crecer grandes cantidades de diferentes materiales mediante el uso de métodos de CVD. Para semiconductores (como GaAs) del grupo 13/15 (III/V), las fuentes típicas son precursores organometálicos para el elemento del grupo 13 (como $Ga(CH_3)_3$) y los hidruros o cloruros para el elemento del grupo 15 (como AsH_3). Una reacción típica es

$$Ga(CH_3)_3(g) + AsH_3(g) \xrightarrow{550\text{-}650^\circ C} GaAs(s) + 3\,CH_4(g)$$

llevada a cabo en un ambiente de hidrógeno. La técnica de CVD puede afinarse para producir películas de muy alta calidad.

Las desventajas de la CVD incluyen el uso de químicos tóxicos, flujos turbulentos en la cámara de reacción, la incorporación de especies químicas no deseadas debido a la descomposición incompleta o el escape, y el uso de alta presión (que impide el empleo de diagnósticos *in situ*). Sin embargo, esta técnica puede utilizarse sin un sustrato para crear nanopartículas mediante pirólisis de la especie de vapor; además, se han combinado MOCVD y MBE para permitir el monitoreo *in situ* del crecimiento. Esta técnica se denomina **epitaxia por haz químico** (CBE). Estas presiones bajas reducen las interacciones de la corriente de reactivos y provocan un mayor transporte balístico de la especie de vapor químico al sustrato donde se descomponen y reaccionan para formar una película.

Un enfoque químico final pretende controlar las interacciones químicas precisas que ocurren en la superficie. En el proceso llamado **deposición de capa atómica** (ALD), las especies químicas se liberan en forma secuencial a un sustrato sobre el cual se deposita una monocapa individual. El exceso de reactivos se elimina. La repetición de esta cubierta de monocapa, la reacción subsecuente y la eliminación del exceso de reactivos permiten un control preciso sobre el crecimiento de materiales complejos. En este proceso es necesario controlar las especies químicas y sus interacciones para asegurar sólo la cubierta de monocapa y la fácil reacción subsecuente. Hacer esto significa que el vapor de cada reactivo debe interactuar en la forma apropiada con la capa de película depositada antes. La técnica produce capas planas y homogéneamente cubiertas. Algunos ejemplos de nanomateriales que crecen con ALD son Al_2O_3, ZrO_2, HfO_2, CuS y $BaTiO_3$.

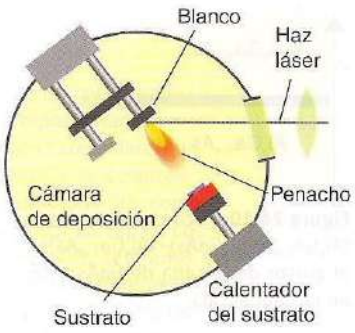


Figura 24.8 Cámara de deposición láser de pulsos utilizada para producir superredes nanoestructuradas y películas artificialmente dispuestas en capas delgadas.

Materiales artificialmente dispuestos en capas

En esta sección describiremos el diseño de los materiales llamados bidimensionales, que son materiales con escalas de longitud macroscópica en dos dimensiones y una escala de longitudes a nanoescala a lo largo de la tercera dimensión.

Los métodos de procesamiento de película delgada permiten la deposición de películas un grosor de sólo una capa atómica (o de una celda unitaria). Si se varían en forma secuencial los tipos de capas atómicas (o de celdas unitarias) que se depositan, será posible controlar la arquitectura del material a lo largo de la dirección de crecimiento a escala subnanométrica, permitiendo así el desarrollo de abajo hacia arriba de las nanoestructuras artificialmente dispuestas en capas. Un **pozo cuántico** (QW) es una capa delgada de un material sándwich entre dos capas gruesas de otro material y es el equivalente bidimensional de un punto cuántico cerodimensional. En una **superred** y una **estructura cristalina artificial**, dos (o más) materiales alternan con una periodicidad artificialmente inducida a lo largo de la dirección del crecimiento. Las superredes han repetido a menudo periodos de alrededor de 1.5-20 nm o más grandes y los grosores subcapa que van de dos celdas unitarias a muchas decenas de celdas unitarias. Las estructuras cristalinas artificiales usualmente tienen distancias repetidas similares a la de los cristales de gran volumen (de aproximadamente 0.3-2.0 nm) y tienen grosores de subcapa que van de una capa atómica a dos celdas unitarias (cerca de 1 nm).

Figura 24.9 Corte seccional de una imagen TEM de una superred de 2 × 2 de $SrMnO_3$ y $PrMnO_3$ preparada con láser MBE. El recuadro muestra una imagen calculada que confirma la estructura $(SrMnO_3)_2(PrMnO_3)_2$. (B. Mercey, A. M. Haghiri-Gosnet, M. Hervieu, Ch. Simon, D. Chippax, Ph. LeCoeur *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 2716.)

Los tres tipos de estructuras artificialmente dispuestas en capas son importantes para el diseño de materiales. Para controlar una propiedad física como la absorción y la emisión, puede usarse un pozo cuántico en forma similar a los puntos cuánticos descritos antes. Las propiedades ópticas de los pozos cuánticos pueden mejorarse en superredes de pozos cuánticos (a menudo llamadas *estructuras de pozos cuánticos múltiples*), que se usan en láseres. Para controlar una propiedad física como la dureza, que está ligada a la formación y el movimiento de dislocaciones, se sabe que son requeridas muchas interfaces entre materiales disímiles. La dureza puede incrementarse en forma sustancial en esas superredes, en comparación con las películas monolíticas, clasificándolos entre los materiales más duros conocidos y haciendo de ellos los revestimientos más exitosos en la industria de las herramientas. Para controlar una propiedad como la ferroelectricidad o la superconductividad, que se encuentran relacionadas estrechamente con las estructuras cristalinas, es importante construir estructuras cristalinas artificiales.

24.8 Pozos cuánticos y pozos cuánticos múltiples

Puntos clave: Los pozos cuánticos consisten en un material con una pequeña brecha entre bandas emparedada entre capas gruesas de materiales con brechas entre bandas grandes; los pozos cuánticos múltiples pueden mejorar los efectos de los pozos cuánticos cuando los pozos no interactúan.

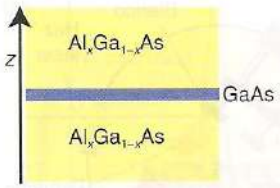


Figura 24.10 Pozo cuántico de $(Al_xGa_{1-x}As)$–(GaAs)–$(Al_xGa_{1-x}As)$; el grosor de la capa de GaAs está en la nanoescala.

Un pozo cuántico suele estar compuesto por dos materiales semiconductores con diferentes brechas entre bandas, como $Al_{1-x}Ga_xAs$ y GaAs. El material con una brecha más pequeña (GaAs) está emparedado entre capas de material con la brecha más grande ($Al_{1-x}Ga_xAs$), y el grosor de la capa de material con la brecha entre bandas más pequeña está confinado a la escala nanométrica (figura 24.10). Los electrones están confinados en la capa de material con brecha más pequeña a lo largo de la dirección del crecimiento; la altura de la barrera es la diferencia entre los niveles de energía de los bordes de las bandas para los dos materiales. En consecuencia, los estados de energía en el material con una brecha entre bandas más pequeña están cuantizados a lo largo de la dirección del crecimiento, similar a la cuantización de la energía en un punto cuántico. Las funciones de ondas electrónicas se extienden espacialmente en la dirección paralela a la capa; por tanto, los niveles de energía no están cuantizados.

Por lo que respecta al punto cuántico, las propiedades ópticas de pozos cuánticos pueden adaptarse y tanto la absorción intrabanda (entre la banda de valencia y la de conducción) como la emisión pueden controlarse. Ambos pozos cuánticos, $In_{1-x}Ga_xAs/GaAs$ y $Al_{1-x}Ga_xAs/GaAs$, se han estudiado a profundidad y se ha observado que la transición óptica se mueve a energías más altas en comparación con el espesor cuando el grosor cae a alrededor de 20 nm. El uso principal de los pozos cuánticos es en láseres semiconductores, donde el pozo cuántico de brecha pequeña es la capa activa en el dispositivo. Los láseres QW típicos utilizan las transiciones interbanda, pero también se desarrollan los láseres intrabanda, los cuales se analizan a continuación.

Muchos de los efectos que se presentan en los pozos cuánticos pueden mejorarse si se usan **estructuras de superred**, la repetición periódica de pozos cuánticos a lo largo de la dirección especial (el eje z). En el contexto de los semiconductores, esas superredes se llaman estructuras de **pozo cuántico múltiple** (MQW). Si las capas activas (las capas con una brecha entre bandas pequeña) no interactúan, los electrones se confinarán a una capa dada y serán incapaces de establecer un tunelaje entre ellos. En este caso, el uso de estructuras MQW aumenta la absorción o emisión de un dispositivo dado, ya que hay múltiples niveles. Por ejemplo, un láser MQW tiene una salida de potencia mucho más alta que el correspondiente láser de pozo cuántico individual.

Si las capas con brecha entre bandas amplias son suficientemente delgadas, un QW interactuará con el QW adyacente y los electrones podrán establecer un tunelaje entre ellos. Este fenómeno se usa en los láseres en **cascada cuántica** (QC), que operan a altas potencias en la región IR. Las características láser de estos materiales son fundamentalmente distintas de las de los diodos semiconductores y los láseres MQW en una variedad de formas. En el láser QC sólo se necesita un tipo de portador (electrones) para lograr la acción del láser; en los otros dos, se requieren tanto electrones como huecos; además, en el láser QC las transiciones son del tipo intrabanda que surgen de la cuantización de la banda de valencia.

Los láseres QC se construyen de materiales semiconductores 13/15 (III/V) como GaAs, InAs y AlAs. Todos estos sistemas de superred se han hecho crecer mediante epitaxia por haz molecular en sustratos cristalinos individual. Las heteroestructuras que comprenden una capa individual en una superred así son mucho más complejas que las simples periodicidades de celda unitaria simple encontradas en estructuras artificialmente dispuestas en capas o superredes que se analizarán más adelante. Por ejemplo, una unidad funcional individual de un láser QC de una superred de AlAs/GaAs tiene una secuencia de capas (en nanómetros) de

2.4 4.3 1.8 4.3 1.4 4.4 1.3 4.5 1.2 4.5 1.1 4.8 0.8 5.2 0.6 5.8 0.6 6.2 0.5 6.6 0.5 7.2 0.5 8.0

con capas de GaAs en rojo, AlAs en azul y capas Si-dopadas en verde. Esta secuencia lleva a un grosor de capa funcional de 72.8 nm, que es mucho más grande que la mayoría de los periodos de superred. La superred en sí misma consiste de 40 de esas capas.

24.9 Superredes de estado sólido

Puntos clave: Los materiales artificialmente dispuestos en capas tienen una repetición periódica a lo largo de la dirección del crecimiento de una película delgada; la repetición periódica es controlada por el número y tipo de subcapas depositadas en secuencia.

La repetición periódica a lo largo de la dirección del crecimiento de una película delgada en una superred es controlada por el número y el tipo de las subcapas depositadas en secuencia, mientras que la periodicidad lateral es determinada por la coherencia —la correspondencia de características de red— entre las subcapas (figuras 24.11 y 24.12). Debe tomarse en cuenta que

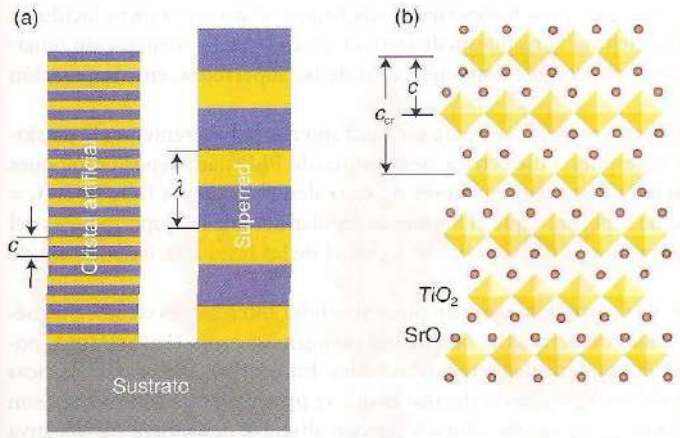


Figura 24.11 (a) Estructura de un cristal artificial AB y una superred AB; c y λ representan el periodo de repetición durante el crecimiento de la estructura artificial y el periodo de superred, respectivamente. (b) Estructura de Sr_2TiO_4 como un óxido artificialmente dispuesto en capas. Los poliedros representan octaedros TiO_6 centrados en Ti que comparten vértices y las esferas representan cationes de Sr^{2+}. La coherencia lateral entre las subcapas de SrO y TiO_2 es excelente en esta estructura en capas y el parámetro de repetición cristalográfico, c_{cr}, duplica el periodo de repetición de crecimiento, c.

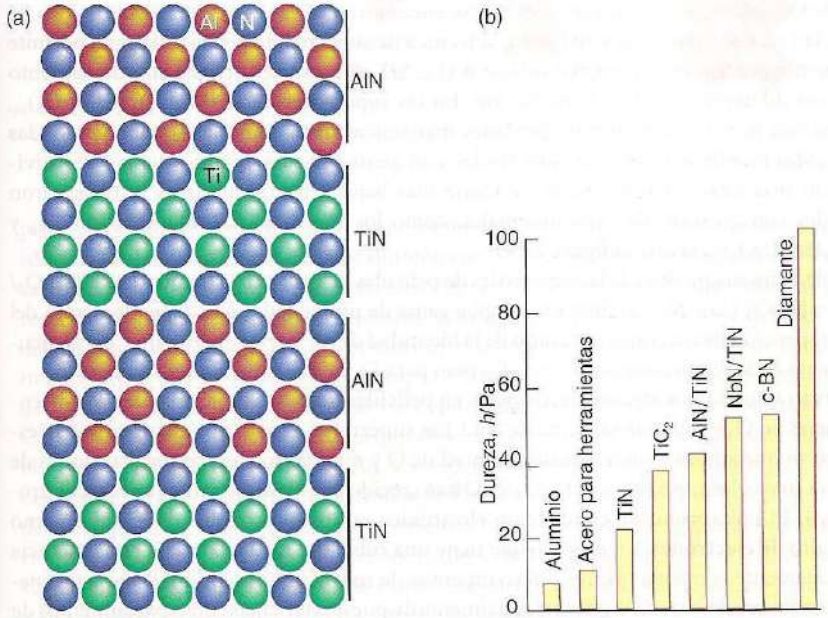


Figura 24.12 (a) Estructura de una superred de AlN/TiN y (b) dureza de una superred de nitruro y de materiales duros comúnmente utilizados. (Adaptado de S.A. Barnett y A. Madan, *Physics World*, 1998, **11**, 45.)

la superred se construye de abajo hacia arriba con los periodos en el intervalo nanométrico y los grosores totales en el intervalo micrométrico. El objetivo de los químicos e ingenieros de materiales es usar esas habilidades de síntesis para controlar las propiedades y la funcionalidad de materiales de este tipo.

Los nitruros de superred se clasifican entre los materiales más duros conocidos. El periodo de superred y la composición química desempeñan importantes papeles en la determinación de las propiedades mecánicas de tales compuestos, ya que las interfases entre las dos capas de nitruro son responsables del aumento de la dureza; por ejemplo, la figura 24.13 muestra que la dureza máxima de una superred típica se presenta para periodicidades en el intervalo de 5-10 nm. Estas superredes se han depositado con éxito al usar deposición electrónica, deposición de láser de pulsos y epitaxia por haz molecular. Tales superredes se usan en herramientas de corte y están hechas económicamente mediante el empleo de deposición electrónica para formarlos.

Los óxidos de perovskita (sección 23.8) se utilizan en numerosas aplicaciones debido a sus propiedades ferroeléctricas, acústicas, de microondas, electrónicas, magnéticas y ópticas. La perovskita más utilizada es $BaTiO_3$, que es un material dieléctrico muy importante. Se ha descubierto que la $BaTiO_3$ ferroeléctrica en capas con la perovskita $SrTiO_3$ permite mejorar las propiedades dieléctricas que surgen de la tansión de la red. Se han utilizado PLD, MBE y CVD para crear películas delgadas de superredes de $SrTiO_3/BaTiO_3$ (figura 24.14). Aunque el desajuste entre las dos estructuras cristalinas es lo suficientemente pequeño como para permitir el

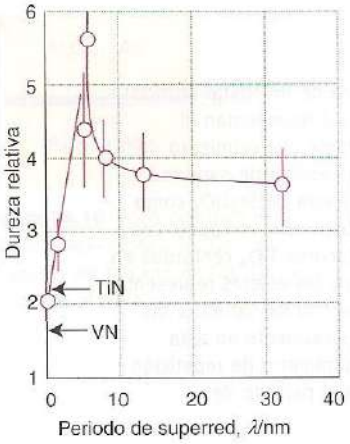


Figura 24.13 Dependencia de la dureza del periodo de superred para superredes de $(TiN)_m(VN)_m$. (Adaptado de U. Hermersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.S. Sundgren, H. Markett y J.E. Greene, *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**, 481.)

Figura 24.14 Imagen TEM de una superred de $SrTiO_3/BaTiO_3$. (D.G. Schlom, J.H. Haeni, J. Lettieri, C.D. Theis, W. Tian, J.C. Jiang *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, **87**, 282.)

crecimiento epitaxial y las interfases coherentes entre cada bicapa, el esfuerzo introducido en la interfase es suficiente para mejorar la respuesta dieléctrica, en especial la polarización remanente (la polarización en ausencia de un campo aplicado) de las superredes, en comparación con $BaTiO_3$ no dopado.

Es importante controlar el grosor de la capa para asegurar interfases coherentemente tensionadas que lleven a mejorar la respuesta dieléctrica. Se ha utilizado PLD para depositar bloques alternantes de $SrTiO_3$ y $BaTiO_3$ que tienen grosores de capa desiguales de $SrTiO_3/BaTiO_3$ = 15/3, 10/3, 3/10 y 3/15, y se ha reportado que el momento dipolar neto de las superredes es del orden de 46 $\mu C\ cm^{-2}$, mientras que la de las películas a granel de las fases relacionadas son de alrededor de 14 $\mu C\ cm^{-2}$.

Las estructuras basadas en la perovskita también pueden exhibir interesantes efectos magnéticos. En particular, las películas de perovskita basadas en manganeso como $(La, Sr)MnO_3$ poseen propiedades ferromagnéticas y magnetorresistivas útiles. En general, estas características surgen de las interacciones del intercambio de electrones que se presenta entre Mn y O que son mediadas por los diversos cationes de la estructura, y pueden alterarse de manera significativa cuando esos cationes están espacialmente ordenados. Se ha usado PLD para depositar superredes de $LaMnO_3/SrMnO_3$; los cationes de Mn^{3+} se encuentran en las capas de $LaMnO_3$ y los de Mn^{4+} se hallan en las capas de $SrMnO_3$. Así, la técnica de superred de película delgada permite el ordenamiento preciso de cationes en el sitio A (La, Sr), que a su vez origina el ordenamiento de Mn en sus diferentes estados de oxidación. En las superredes de $(LaMnO_3)_m(SrMnO_3)_m$, las muestras con $m \leq 4$ exhibieron propiedades magnéticas justo como las soluciones sólidas de $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, mientras que las superredes con periodos más grandes tenían resistividades mucho más altas y temperaturas de Curie más bajas. Efectos similares se observaron en superredes con grosores de capa desiguales, como los sistemas $(LaMnO_3)_m(SrMnO_3)_n$ y $(PrMnO_3)_m(SrMnO_3)_m$, (véase la figura 24.9).

Las propiedades magnéticas de las superredes de películas delgadas en la familia $La(Sr)MnO_3/LaMO_3$(M = Fe, Cr, Co y Ni) exhiben una amplia gama de propiedades que dependen tanto del periodo de repetición de una superred como de la identidad de M. Por ejemplo, para Co y Ni ocurre un aumento de la temperatura de Curie, T_C, pero para Fe y Cr se presenta una reducción.

Se observan interesantes efectos electrónicos en películas delgadas de superredes consistentes en espinelas Fe_3O_4 y capas de sal gema de NiO. Las superredes de esas dos estructuras corresponden bien ya que ambas tienen la misma subred de O y difieren sólo en las localizaciones de los cationes; a su vez, las superredes de Fe_3O_4/NiO han crecido por MBE para una variedad de grosores de capa. El mecanismo de conducción electrónica en muchos óxidos de metal *d* como éstos es el **salto de electrones**, un proceso que tiene una ruta libre media corta. Si esta distancia es aproximadamente la misma que los espaciamientos de red cristalinos, podrá llevar a propiedades eléctricas nuevas para materiales artificialmente dispuestos en capas con espaciamientos de red cortos. De esta manera, las superredes de Fe_3O_4/NiO con periodos de repetición de bicapa de 6.8 nm tienen conductividades eléctricas que difieren por factores en el intervalo de 10^6-10^8 en distintas direcciones, que se encuentra entre los más altos conocidos para cualquier material. Este resultado demuestra efectivamente el alto grado de modulación química disponible mediante deposición de superred y el grado de localización de la conducción eléctrica que, en consecuencia, puede lograrse.

24.10 Estructuras cristalinas artificialmente dispuestas en capas

Punto clave: Las películas monolíticas o los cristales artificialmente dispuestos en capas pueden desarrollarse para ser superconductoras, dieléctricas, ferroeléctricas, electroópticas y magnéticas.

La distinción entre las estructuras cristalinas artificial (como las mostradas en la figura 24.11) y las superredes es un tanto arbitraria porque ambas implican el crecimiento capa por capa de películas delgadas con periodicidades artificialmente inducidas a lo largo de la dirección del crecimiento. Las estructuras cristalinas artificiales suelen tener distancias de repetición similares a las de la mayoría de los cristales (alrededor de 0.3-2.0 nm) y tienen subcapas cuyo grosor va de una capa atómica a dos celdas unitarias; además, las estructuras artificiales muy a menudo muestran una excelente coherencia lateral entre las subcapas. Debido a estos rasgos, con frecuencia parecen y se comportan como cristales en capas.

Todos los óxidos de cobre superconductores comparten una base estructural común, consistente en planos de redes de CuO_2 planos cuadrados que comparten esquinas separadas por otras capas que actúan como reservorios de carga y espaciadores. Los compuestos más sim-

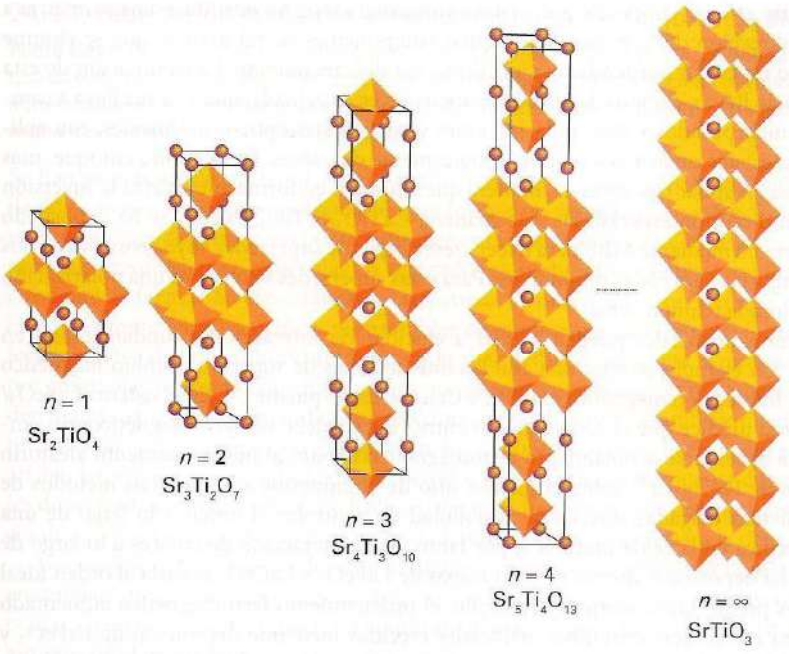


Figura 24.15 Representaciones estructurales n = 1-4 miembros de las fases de Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$.

ples que contienen redes de CuO_2 como elementos estructurales son los materiales de $AeCuO_2$ (donde Ae denota un elemento alcalinotérreo). Se han adaptado estrategias sintéticas para desarrollar compuestos que incorporan elementos de la estructura de capas infinitas con capas de reservorios de carga. Una de las estrategias más sencillas para usar deposiciones de películas delgadas consiste en diseñar estructuras artificialmente dispuestas en capas con una relación muy estrecha con fases de $AeCu_2$ de capas infinitas, depositando en forma secuencial bloques de $CaCuO_2$, $SrCuO_2$ y $BaCuO_2$. Se ha depositado una diversidad de materiales de $SrCuO_2$/$CaCuO_2$/$BaCuO_2$ artificialmente dispuestos en capas, sobre todo a través de PLD. Es probable que el tamaño del catión de Ae desempeñe un papel significativo en las propiedades de esas estructuras artificiales. Los cationes de Ba^{2+} en las capas de $BaCuO_2$ permiten la inclusión de oxígeno extra en las capas que contienen bario, las cuales pueden actuar como reservorio de carga para los planos superconductores de CuO_2 (al parecer las capas que contienen Ca y Sr). La deposición exitosa de estructuras artificiales de alto T_c de esta clase ha llevado a descubrir muchas otras familias superconductoras mediante métodos de película delgada, incluidos $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$, $Cu_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ y los superconductores de oxocarbonato, como $(Ba,Sr)_2Cu(CO_3)O_{2+\delta}$.

Otra clase de estructuras artificialmente dispuestas en capas corresponde a las versiones artificiales de las fases de Ruddlesden-Popper que existen en forma natural mencionadas en la sección 23.8 y que tienen la fórmula general $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Sus estructuras consisten en n capas de perovskita ABO_3 con una capa de AO de sal gema que interrumpe el apilamiento de perovskita a lo largo del eje x. Un ejemplo es la serie homóloga $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (figura 24.15): $SrTiO_3$ y los compuestos relacionados son muy conocidos por sus propiedades dieléctricas y ópticas, y Sr_2TiO_4 y $Sr_3Ti_2O_7$ fueron los primeros materiales hallados que adoptan esta estructura cristalina naturalmente dispuesta en capas. Sólo los miembros de las series con n = 1, 2 y 3 pueden prepararse mediante técnicas de síntesis convencionales como policristales o cristales individuales. Es sencillo hacer crecer películas delgadas de $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ usando MBE, y se han sintetizado compuestos de n = 1-5. La capa de perovskita podrá crecer si se alterna una capa de SrO y otra de TiO_2 para cada celda unitaria de perovskita, y la capa de sal gema podrá crecer si se deposita una capa extra de SrO después de cada n celdas unitarias de perovskita. Al igual que con los superconductores, los compuestos de Ruddlesden-Popper de fase pura se logran sólo cuando se depositan las proporciones de cationes y las cantidades totales correctas.

Siguiendo el trabajo descrito en la sección 24.9 en superredes de $SrTiO_3$/$BaTiO_3$, se sugirió que las estructuras ordenadas en forma composicional con base en superredes similares, pero con una simetría de inversión destruida a lo largo de la dirección del crecimiento, podrían llevar a mejorar más sus propiedades dieléctricas. Esos materiales se denominan **dieléctricos**

asimétricos para reflejar la relación estructura-propiedad clave. Se introduce una asimetría a lo largo de la dirección del crecimiento al apilar componentes de tal manera que se elimine cualquier plano especular perpendicular a la dirección del crecimiento. La eliminación de esta simetría de espejo lleva a campos de tensión asimétricas en la película, que a su vez lleva a campos eléctricos incorporados y altas polarizaciones y coeficientes ópticos no lineales, con aplicaciones en materiales capacitivos u ópticos lógicamente deseables. Un segundo enfoque, más elegante, se basa en apilar tres capas de manera que eliminen en forma automática la inversión a lo largo de la dirección especial. De esta manera, $CaTiO_3/SrTiO_3/BaTiO_3$ se ha depositado en forma secuencial mediante MBE para hacer crecer capas de superredes cuyo grosor va de dos a seis celdas unitarias para cada componente. Para estas superredes se observó una polarización remanente mejorada (campo cero).

Las estructuras artificiales pueden ayudar a elucidar las interacciones fundamentales en los materiales. Un ejemplo se relaciona con las interacciones de superintercambio magnético Fe—O—Cr (la interacción magnética entre Fe y Cr a través del puente O). En el sistema $LaFeO_3/LaCrO_3$, la teoría predice que el acoplamiento entre Fe y Cr debe ser ferromagnético; sin embargo, no suele observarse acoplamiento ferromagnético debido al posicionamiento aleatorio de los cationes de Fe^{3+} y Cr^{3+} sobre el mismo sitio de compuestos a granel. Los métodos de síntesis de películas delgadas ofrecen la posibilidad de controlar el orden a lo largo de una dirección específica en la celda unitaria y, por tanto, de la interacción de enlaces a lo largo de esa dirección. La deposición alterna de monocapas de $LaFeO_3$ y $LaCrO_3$ llevaría al orden ideal para probar las predicciones teóricas. De hecho, el ordenamiento ferromagnético aumentado se observa para estructuras cristalinas artificiales crecidas mediante deposición de $LaFeO_3$ y $LaCrO_3$ secuenciales.

Ejemplo 24.3 Ideación de síntesis de estructuras cristalinas artificialmente dispuestas en capas

(a) Describa cómo podría sintetizarse la muy conocida perovskita $CaTiO_3$ a partir de la disposición de abajo hacia arriba usando métodos de crecimiento de películas capa por capa en un sustrato de $SrTiO_3(100)$. (b) Describa cómo podría sintetizarse una estructura artificial nueva $(CatiO_3)_1(SrTiO_3)_1(BaTiO_3)_1$ usando esos métodos. (c) Analice la pérdida de toda simetría especular a lo largo de la dirección del crecimiento mediante deposición de esta estructura artificial tricapa.

Respuesta (a) Los planos cristalinos CaO y TiO_2 se alternan a lo largo de la dirección (100) de la estructura de perovskita (sección 23.8). Por tanto, si se usa un enfoque epitaxial de capa atómica para depositar capas de CaO y TiO_2 alternantes, $CaTiO_3$ podrá construirse de abajo hacia arriba. La superficie de $SrTiO_3(100)$ se emplea como un sitio para la nucleación heterogénea de las capas heteroepitaxiales iniciales en las capas de $CaTiO_3(100)$. (b) En métodos de síntesis a granel, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ y $BaTiO_3$ pueden formar soluciones sólidas en las cuales Ca, Sr y Ba ocupan estadísticamente el mismo sitio cristalográfico. Si usamos métodos de deposición de capas atómicas podremos forzar a Ca, Sr y Ba a ocupar distintos planos AO en la estructura. La secuencia de deposición sería $CaO/TiO_2/SrO/TiO_2/BaO/TiO_2$. (c) Al ver el periodo de repetición dado en (b), notamos que no hay planos especulares a lo largo de la dirección del crecimiento. En consecuencia, mediante el crecimiento de abajo hacia arriba tenemos el centro de simetría eliminado directamente en la estructura, permitiendo así la oportunidad de que se generen interesantes propiedades ferroeléctricas y ópticas no lineales.

Autoevaluación 14.2 $LaCrO_3$ y $LaFeO_3$ forman soluciones sólidas en las cuales Cr y Fe ocupan el mismo sitio cristalográfico. Los sólidos Fe—Cr ordenados deben exhibir diferente carácter magnético. Describa un enfoque capa por capa para obtener estructuras artificiales ordenadas (100) y (111).

Nanoestructuras autoensambladas

Una de las verdaderas fronteras de la nanociencia reside en los métodos que constituyen un puente entre los enfoques de abajo hacia arriba y de arriba hacia abajo para lograr estructuras a nanoescala. Esta frontera es el centro de atención de la sección que sigue. Los ejemplos específicos que se analizan reflejan las ventajas determinantes y los desafíos experimentados por los métodos de abajo hacia arriba; incluyen el autoensamblaje, la química supramolecular y la morfosíntesis, así como la dimensionalidad controlada en las nanoestructuras autoensambladas.

24.11 Fabricación mediante autoensamblaje y de abajo hacia arriba

Punto clave: Como los componentes que pueden autoensamblarse se ubican entre los tamaños que pueden controlarse químicamente y manipularse mediante fabricación convencional, el autoensamblaje puede ofrecer la técnica crucial para establecer un puente entre los métodos de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba.

Se han propuesto varias definiciones de autoensamblaje: incluyen la interacción no covalente de dos o más subunidades moleculares para formar un agregado con estructura y propiedades nuevas que son determinadas por la naturaleza y el posicionamiento de los componentes; el ensamblaje espontáneo de moléculas en agregados estructurados, estables, unidos de manera no covalente; la formación espontánea de estructuras de orden superior; y el proceso mediante el cual los componentes específicos se ensamblan de modo espontáneo en una forma altamente selectiva dentro de una arquitectura supramolecular definida y discreta. Como los componentes por ensamblar se ubican entre los tamaños que pueden controlarse químicamente y los que pueden manipularse por medio de fabricación convencional, el autoensamblaje puede ofrecer la técnica crucial para establecer un puente entre los métodos de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba. Un ejemplo de la aplicación de métodos que establecen un puente entre los ensamblajes de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba ha sido el desarrollo de microdispositivos capaces de catálisis heterogénea, actuando como láseres, y como la base para la detección de gas.

Los posibles componentes del autoensamblaje deben ser móviles; por consiguiente, el autoensamblaje suele tener lugar en gases fluidas o en superficies suaves. El **autoensamblaje estático** ocurre cuando el sistema está en un equilibrio global o local, como en los cristales líquidos. El **autoensamblaje dinámico** se presenta cuando el sistema disipa energía, como en una reacción química oscilatoria. El **autoensamblaje templado** sucede cuando los sistemas se organizan con base en interacciones entre los componentes y los rasgos regulares en el ambiente. Ejemplos de autoensamblaje templado son el autoensamblaje de punto cuántico que ocurre durante la heteroepitaxia tensionada en MBE y el uso de superficies grabadas con láser para síntesis en recipientes para reacciones pequeñas en arreglos ordenados (sección 24.7). Por último, el **autoensamblaje biológico** se presenta en sistemas que implican vida, como las células y los tejidos: los organismos enteros son ejemplos elaborados de autoensamblaje biológico.

24.12 Química supramolecular y morfosíntesis

Punto clave: La morfosíntesis es el control de la arquitectura y la morfología, así como el establecimiento de patrones de materiales inorgánicos con dimensiones de nanoescala a escala macroscópica mediante cambios en los parámetros de la síntesis.

Un concepto general para crear estructuras ordenadas se basa en el ensamblaje espontáneo derivado del reconocimiento de subunidades complementarias. En el campo de la química supramolecular, uno de los desafíos clave es la caracterización de las propias supramoléculas, en particular la caracterización de entidades discretas, altamente simétricas, grandes y autoensambladas.

Un gran número de sistemas biológicos se crea como resultado de la formación de muchos enlaces de hidrógeno débiles y de las interacciones de van der Waals. Los sistemas sintéticos pueden tomar ventaja no sólo de estos enlaces sino también de las interacciones de enlaces metal-ligante, y estos últimos son mucho más fuertes y por lo general altamente direccionales (hay algunos ejemplos importantes de sistemas biológicos que usan la química de coordinación para el autoensamblaje, como las proteínas activadas metal-ion, incluidas proteínas de señalización Ca^{2+} y dedos de Zn (secciones 26.4 y 26.5). Como resultado de diversas geometrías de coordinación de metales *d*, los complejos metálicos proporcionan un conjunto de diferentes subunidades aceptoras que pueden unirse mediante bloques de construcción donadores para integrar esqueletos rígidos. La forma final de la entidad autoensamblada es definida por la geometría de coordinación de los átomos metálicos y la orientación de los sitios de interacción en un ligante dado. Esta metodología se ha utilizado con éxito para sintetizar el cuboctaedro mostrado en la figura 24.16.

Muchas nanoestructuras autoensambladas usan enfoques similares para tomar ventaja de la información codificada dentro de los componentes del bloque de construcción de la nanoestructura. Se han realizado simulaciones moleculares para estudiar el autoensamblaje de nanopartículas funcionarizadas con ligaduras oligoméricas unidas a sitios específicos sobre la superficie de la nanopartícula (figura 24.17). Estos resultados sugieren que los bloques de

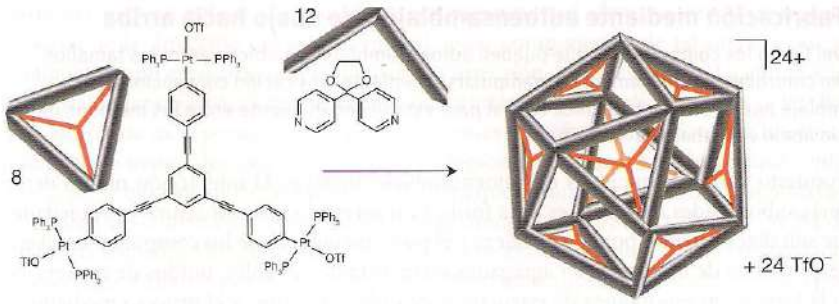


Figura 24.16 Cuboctaedro sintetizado a través del autoensamblaje de dos distintos bloques de construcción. (Adaptado de S. Leininger, B. Olenyuk y P.J. Stang, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 853.)

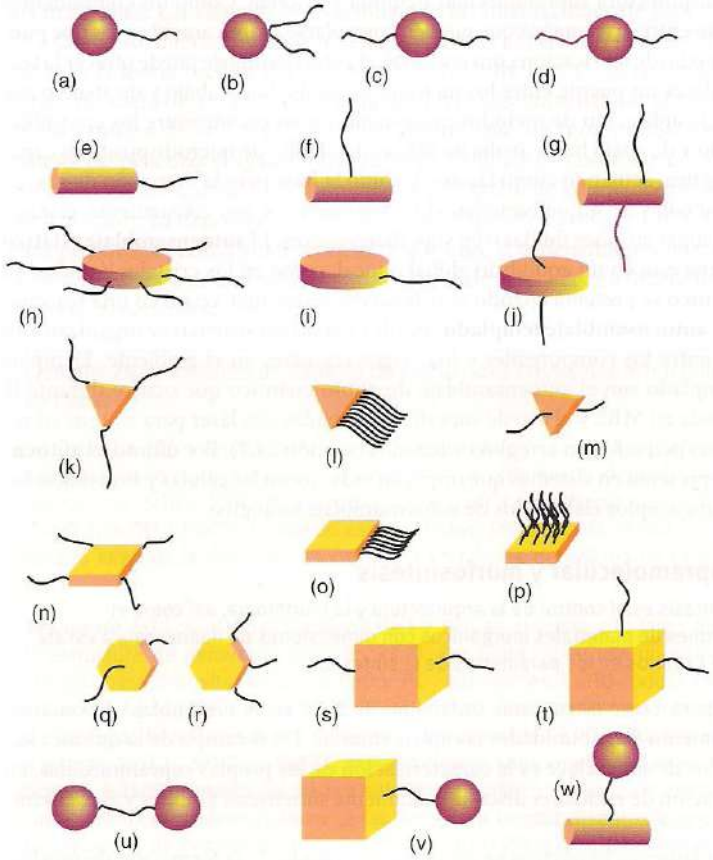


Figura 24.17 Bloques de nanoconstrucción ligados representativos: (a-d) nanosferas ligadas; (e-g) nanovarillas ligadas; (h-p) nanoplatos ligados, incluyendo platos circulares, triangulares y rectangulares; (q, r) nanorruedas liagdas; (s, t) nanocubos ligados; (u-w) bloques de nanoconstrucción "tribloque" con una ligadura polimérica. (Adaptado de Z. Zhang, M.A. Horsch, M.H. Lamm y S.C. Glotzer, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1 341.)

nanoconstrucción ligados constituyen una clase única de macromolécula que puede usarse para ensamblar materiales nuevos a nanoescala. Los grupos de ligaduras específicas influyen en la naturaleza del autoensamblaje de los bloques de nanoconstrucción en nanoestructuras ordenadas más grandes.

La **morfosíntesis** es el control de la arquitectura y la morfología, así como el establecimiento de patrones de materiales inorgánicos con dimensiones de nanoescala a escala macroscópica por medio de cambios en los parámetros de la síntesis. Por ejemplo, el poliacrilato de sodio se ha usado como agente "plantilla" o de direccionamiento de estructuras que, cuando se acopla con controles de temperatura, el pH y la concentración de reactivos puede utilizarse para afinar las nanoestructuras de $BaSO_4$ (figura 24.18). Otro ejemplo intrigante de morfosíntesis es el uso de moléculas pequeñas, como la etilendiamina, para controlar el crecimiento de la cara cristalina a fin de obtener nanocables ZnS. El sulfuro de zinc es un semiconductor con brecha entre bandas que ha sido muy utilizado comercialmente como fósforo en dispositivos luminiscentes debido a su emisión en el intervalo del visible. Las moléculas de etilendiamina pueden actuar como plantillas en una ruta solvotérmica para dirigir la formación de nanovarillas.

24.13 Control dimensional en nanoestructuras

Puntos clave: El autoensamblaje se considera el método más prometedor para diseñar y controlar el ensamblaje de abajo hacia arriba de objetos a escala nanométrica con una dimensionalidad racionalmente diseñada; la dimensionalidad desempeña un papel crucial para determinar las propiedades de los materiales.

Un ejemplo de cómo el control sobre la dimensionalidad de materiales puede brindar un control único sobre sus propiedades físicas es el efecto que la dimensionalidad tiene en la densidad de estados electrónicos (figura 24.19). En las siguientes secciones examinaremos ejemplos específicos de cómo se ha logrado ese control y las nuevas propiedades que se han reportado.

(a) Control unidimensional: monotubos de carbono y nanocables inorgánicos

La morfología alargada unidimensional de nanovarillas, nanocables, nanofibras, nanobigotes, nanocintos y nanotubos se ha estudiado ampliamente, pues los sistemas 1D son las estructuras dimensionales más bajas que pueden usarse para el transporte eficaz de electrones y excitación óptica. Por consiguiente, se espera que sean cruciales para la función y la integración de dispositivos a nanoescala; sin embargo, no se sabe mucho acerca de la naturaleza de la localización que podría impedir el transporte a través de los sistemas 1D. Tales sistemas deben poseer estados discretos parecidos a los moleculares que se extienden grandes distancias y muestran algunos fenómenos exóticos, como la separación efectiva del espín y la carga de un electrón. También hay muchas aplicaciones en las que las nanoestructuras 1D podrían explotarse, incluidos la nanoelectrónica, compuestos muy fuertes y duros, materiales nanoestructurados funcionales y nuevas puntas de sondas para microscopia.

Con el fin de abordar estos fascinantes temas científicos fundamentales y aplicaciones potenciales, hay dos importantes preguntas que representan desafíos clave para los campos de la química de la materia condensada y de la investigación física. Primero, ¿cómo pueden los átomos u otros bloques de construcción ensamblarse de manera racional en estructuras con diámetros nanométricos pero longitudes mucho más grandes? Segundo, ¿cuáles son las propiedades intrínsecas de esos cables cuánticos y de qué manera estas propiedades dependen, por ejemplo, de su diámetro y su estructura? Una clase clave de nanomateriales que ofrece respuestas potenciales a estas preguntas son los **nanotubos de carbono** (CNT), los cuales son tal vez el mejor ejemplo de nuevas nanoestructuras fabricadas con métodos de síntesis química de abajo hacia arriba. Tienen una composición química muy simple y configuración de enlaces atómicos, pero exhiben estructuras notablemente diversas y propiedades físicas sin paralelo. Estos nuevos materiales han encontrado aplicación como sensores químicos, celdas de combustible, transistores de efecto de campo, interconexiones eléctricas y reforzadores mecánicos.

La estructura y propiedades del buckminsterfulereno, C_{60}, y especies relacionadas han producido mucha actividad en las comunidades de la química y las ciencias de los materiales. En el capítulo 13 se analizó la ahora conocida estructura de balón de fútbol asociación del C_{60} (futboleno). Los nanotubos se descubrieron a principios de la década de 1990 gracias a la microscopia

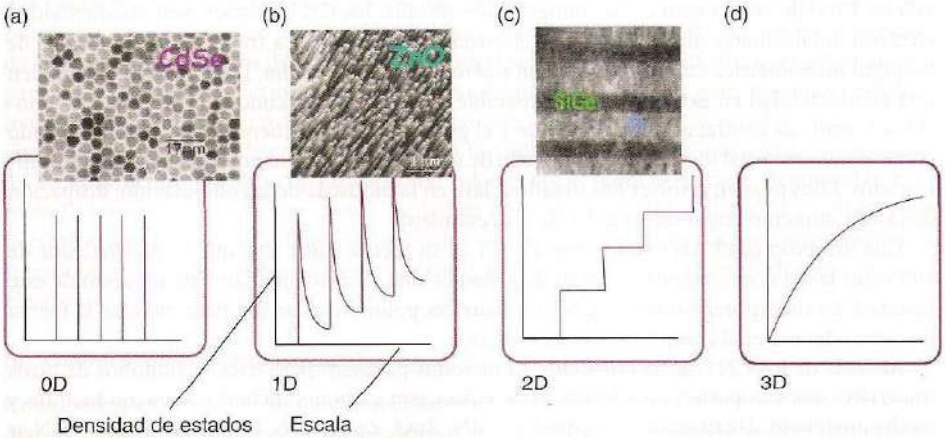


Figura 24.19 Efectos de confinamiento de acarreadores de carga en la densidad de estados para nanomateriales con dimensionalidad específica. (Adaptado de A. Mrumjadar.)

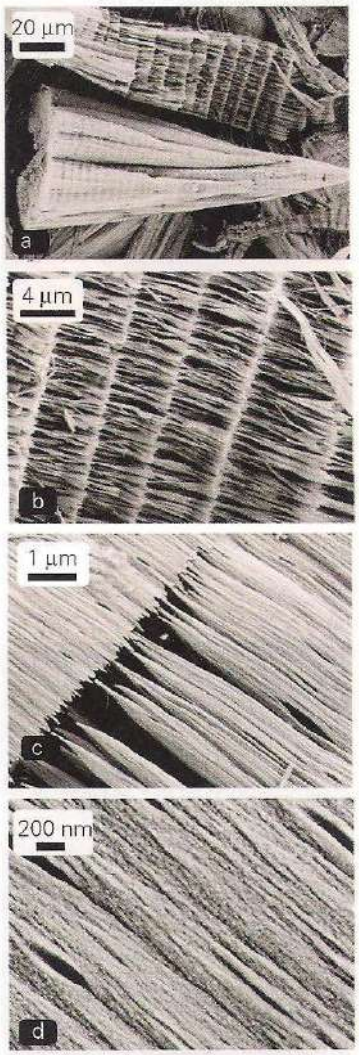


Figura 24.18 Micrográficas de barrido electrónico que ilustran los múltiples niveles de orden en nanoestructuras de $BaSO_4$ controladas mediante la morfosíntesis: (a) estructura en forma de embudo con conos bien alineados; (b) sección magnificada que muestra el alineamiento en la superestructura; (c) sección magnificada que muestra el alineamiento de haces nanoestructurados; (d) sección magnificada que muestra la superficie de los haces. (Reproducido con permiso de S.-H. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen y J. Hartmann, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 379.)

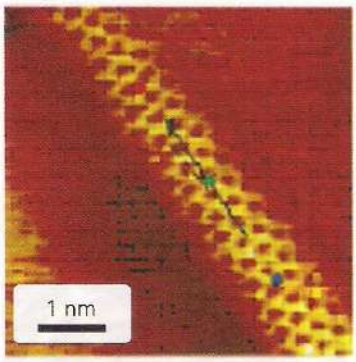


Figura 24.20 Imagen STM de un nanotubo de carbono de una sola pared. (J. Hu, T.W. Odom y C.M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 435.)

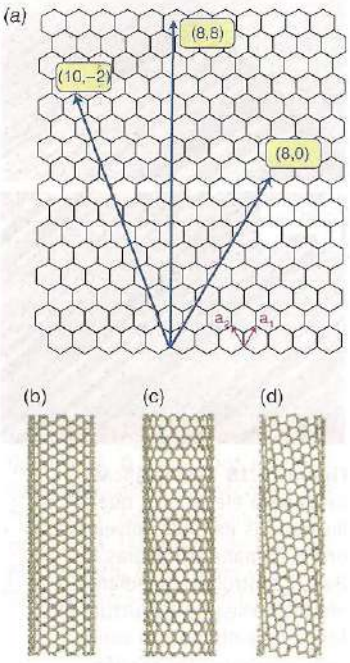


Figura 24.21 (a) Estructura de panal de una hoja de grafeno. Los nanotubos de carbono de una sola pared podrán formarse si se pliega la hoja a lo largo de vectores de red, dos de los cuales se muestran como $\boldsymbol{a}_1$ y $\boldsymbol{a}_2$. Plegar los vectores (8,8), (8,0) y (10,–2) da lugar a los tubos de mecedora (b), zigzag (c) y quiral (d), respectivamente. (Basado en H. Dai, Acc. Chem. Res., 2002, **35**, 1035.)

electrónica. El enlace, la coordinación local y la estructura general de los CNT son similares a los del buckminsterfulereno, si bien los CNT pueden tener una longitud grande y dar lugar a un tubo más que a una estructura de balón (figura 24.20). Los nanotubos de carbono son celdas cilíndricas formados conceptualmente por rollos de grafeno (parecido al grafito) en nanoestructuras tubulares con diámetros que corresponden a los de C_{60} (0.5 nm), pero con longitudes micrométricas. Un nanotubo de una sola pared (CWNT) está formado por un rollo de grafeno en un cilindro a lo largo de un vector de red (m,n) en el plano del grafeno (figura 24.21). Los índices (m,n) determinan el diámetro y la quiralidad de los CNT, que a su vez controlan sus propiedades físicas. La mayoría de los CNT tienen extremos cerrados en los que las unidades hemisféricas tapan los tubos huecos.

Los nanotubos de carbono se autoensamblan en dos clases distintas, los SWNT y los nanotubos de carbono multipared (MWNT), en los cuales la pared del tubo está formada de múltiples hojas de grafeno. El **control morfosintético** proporciona rutas para afinar los detalles de esas nanoestructuras autoensambladas. Este autoensamblaje ocurre durante la síntesis al usar varias de las técnicas de fabricación que ya describimos, incluidas ablación de láser de pulsos, crecimiento catalítico asistido, deposición química por vapor (CVD) basada en gases de hidrocarburos, y descarga de arco de carbono. Todas estas estrategias residen en la vaporización de carbono y la condensación de una fracción de nanoestructuras extendidas. Los **métodos de vaporización por láser** suelen preparar cantidades relativamente pequeñas de nanocarbonos; se han desarrollado técnicas CVD especializadas para sintetizar CNT en cantidades que pasan de unos cuantos miligramos. En el **método de CVD**, un gas de hidrocarburos como el metano se descompone a temperaturas elevadas y los átomos de carbono se condensan en un sustrato enfriado que puede contener varios catalizadores, como el hierro. Este método de CVD es atractivo ya que produce tubos abiertos en los extremos (que no se producen con otros métodos), permite la fabricación continua y puede llevarse con facilidad hasta la producción a gran escala. Como los tubos están abiertos, el método también permite usar el nanotubo como agente plantilla.

En el **método de descarga en arco** se obtienen temperaturas extremadamente altas mediante el corte de dos varillas de carbono, lo cual causa una descarga de plasma. Esos plasmas logran con facilidad temperaturas excesivas de las que se evapora el carbono (a alrededor de 4 500 K). Para producir este arco se necesitan voltajes bajos y corrientes moderadamente altas. El CNT típico formado por el método por arco o de CVD es multipared. Para alentar la formación de AWNT, es necesario agregar un catalizador metálico como Co, Fe o Ni a la fuente de carbono. Estas partículas metálicas bloquean la tapa final de cada hemisferio de carbono y promueven así el crecimiento de SWNT; además, las direcciones de crecimiento de los nanotubos pueden controlarse mediante fuerzas de van der Waals, campos eléctricos aplicados y el modelado del catalizador de metal en diferentes sustratos. El protocolo de crecimiento modelado es factible con nanopartículas catalíticas discretas y escalables en "obleas" grandes para lograr grandes arreglos de nanocables (figura 24.22).

Los patrones hexagonales axiales repetidores de CNT son estructuras gráficas; sin embargo, las propiedades eléctricas de los nanotubos dependen de la orientación relativa de los hexágonos repetidores. Los nanotubos pueden ser tanto semiconductores como conductores metálicos. Cuando se orientan en la configuración de silla, los CNT exhiben una conductividad eléctrica notablemente alta; a su vez, los electrones pueden viajar a través de un nanocable de longitud micrométrica con cero dispersión y cero disipación de calor. Los CNT también tienen una conductividad en extremo alta, comparable con los mejores conductores térmicos conocidos (como sus contrapartes, el diamante y el grafito). En consecuencia, se les ha presentado como el nanomaterial ideal para el desarrollo de interconexiones a nanoescala para circuitos integrados. Ellos pueden resolver dos desafíos clave en la industria de la computación: disipación de calor y aumento en las velocidades de procesamiento.

Una útil propiedad adicional de los SWNT es su fuerza tensil alta, que es de alrededor de 100 veces la del acero, mientras que su densidad es sólo de aproximadamente un sexto de este material. La incorporación de los CNT en matrices poliméricas se usa para mejorar la fuerza mecánica del material compósito (sección 24.18).

Además de los CNT se han descubierto métodos paralelos para hacer nanotubos de otros materiales que comparten características de enlace con carbono, incluidos semiconductores y óxidos metálicos. De manera más específica, BN, ZnO, ZnZe, ZnS, InP, GaAs, InAs y GaN se han fabricado en nanotubos. Las nuevas propiedades electrónicas y los tamaños pequeños de esos nanotubos los hacen atractivos como nanocables inorgánicos.

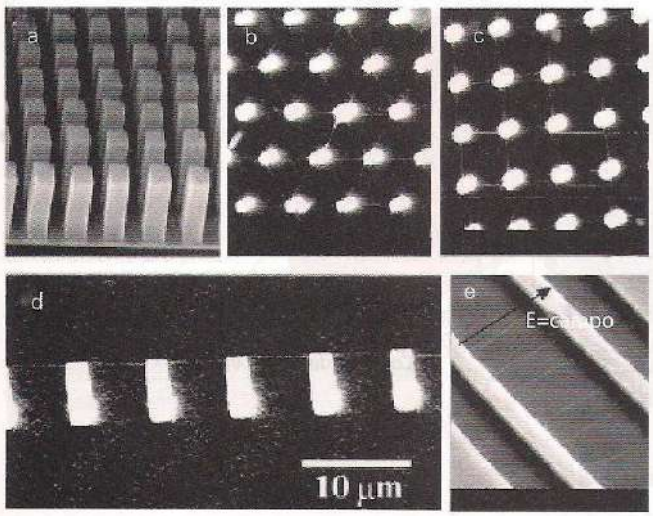


Figura 24.22 Estructuras de nanotubos de carbono ordenados obtenidos mediante síntesis de deposición de vapor química directa. (a) Imagen SEM de arreglos MWNT autoorientados. Cada estructura parecida a una torre está formada por muchos nanotubos multipared empacados de manera compacta. Los nanotubos de cada torre son perpendiculares al sustrato. (b) Vista superior SEM de una red hexagonal de SWNT (las estructuras parecidas a líneas) suspendidas en la parte superior de los postes de silicio (los puntos brillantes). (c) Vista superior de SEM de una red cuadrada de SWNT suspendidos. (d) Vista lateral de una línea de potencia de SWNT suspendidos en postes de silicio (las líneas brillantes). (e) SWNT suspendidos por estructuras de silicón (las regiones brillantes). Los nanotubos están alineados a lo largo de la dirección del campo eléctrico. (H. Dai, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1035.)

Los cables de *core-sheath* similares a los cables coaxiales macroscópicos son de gran interés. Un método para preparar partículas de *core-sheath* usa una estrategia de plantilla coloidal que implica un ensamblaje capa por capa de polielectrolitos y partículas inorgánicas en partículas de látex de poliestireno (PS) de tamaño micrométrico. Se ha desarrollado un sinnúmero de métodos, incluidos ablación láser, reducción carbotérmica y varios métodos basados en soluciones, para generar nanoestructuras unidimensionales con estructuras coaxiales. Por ejemplo, mediante una técnica de plantillas de nanocables nueva basada en un enfoque capa por capa y el calcinamiento, se han fabricado arreglos de nanocables de *core-sheath* Au/TiO_2 ordenados. Un arreglo de nanocables de oro con crecido en plantilla se usa como plantilla positiva, y luego un polielectrólito y un precursor inorgánico se ensamblan en nanocables de oro por la técnica capa por capa. La calcinación se convierte entonces en el precursor inorgánico del bióxido de titanio (figura 24.23).

Una ventaja del enfoque de plantillas de nanocables capa por capa sobre otros métodos es que puede ejercerse un control a nanoescala sobre el grosor del recubrimiento (el *sheath*) variando el número de ciclos de deposición. El bióxido de titanio ha sido uno de los materiales de óxido más investigados debido a su importancia tecnológica. Se le ha utilizado ampliamente para fotocatálisis y aplicaciones de limpieza ambiental, debido a su gran potencia oxidante, inactividad química y no toxicidad. Estos nanocables de *core-sheath* tienen diámetros y longitudes bien definidos, determinados en gran medida por las dimensiones de las plantillas y los recubrimientos porosos con grosores controlados por el número de capas depositadas. Este método favorece el uso de una gran variedad de nanocables como las plantillas positivas para la fabricación de materiales nanoestructurados de núcleo enfundado para sensores químicos, fotocatálisis, dispositivos de conversión de energía luminosa y dispositivos electrónicos y optoelectrónicos a nanoescala.

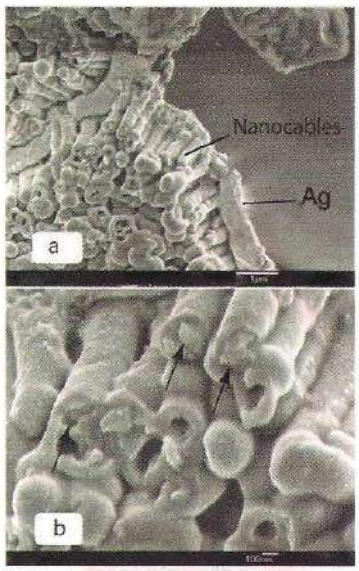


Figura 24.23 Imágenes SEM de (a) baja ampliación y (b) alta ampliación de arreglos de nanocables de *core-sheath* de Au/TiO_2. (Y.G. Guo, L.-J. Wan y C. L.-Bai, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5441.)

(b) Control bidimensional: nanoplatos

Como se analizó antes, los materiales metálicos y semiconductores nanométricos se están estudiando a fondo en la química de materiales por sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas dependientes del tamaño y la forma. Aunque la síntesis de partículas esféricas monodispersas y de nanotubos unidimensionales ha sido exitosa en muchos casos, el control sistemático

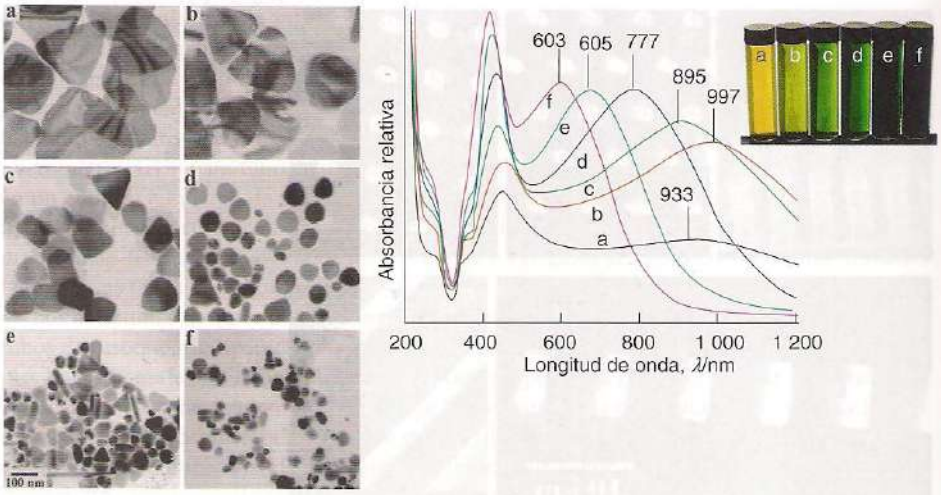


Figura 24.24 (Izquierda) Imágenes TEM de los nanoplatos de plata obtenidos con diferentes cantidades de "siembras": (a) 0.1 cm^3; (b) 0.25 cm^3; (c) 0.5 cm^3; (d) 1.0 cm_3; (e) 2.0 cm^3, y (f) 3.0 cm^3. (Derecha) Espectros de absorción de las correspondientes soluciones de nanoplatos de plata. (S. Chen y D.L. Carroll, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 5 500.)

del tamaño de crecimiento del cristal en dos dimensiones ha sido más difícil. La síntesis de nanomateriales bidimensionales (2D) incluye evaporación térmica de óxidos semiconductores de nanocinturones y nanolistones de zinc, estaño, indio, cadmio, plomo y galio; uso de capas de grafito para fabricar nanoplacas de platino; exfoliación (remoción de una cubierta delgada de su sustrato) de películas de titanato en nanoplacas y de moléculas pequeñas como la etilendiamina o polímeros como los controladores de cristales planos para formar nanoplatos de metal *d*. Sin embargo, en la mayoría de estos sistemas, el control sistemático y bien definido del tamaño en dos dimensiones rara vez se ha conseguido.

Se ha logrado cierto éxito con el uso de un enfoque de solución modificada para la síntesis de nanopartículas. Los nanoplatos de plata con tamaños en el intervalo de 40-300 nm se han sintetizado por un método simple de reducción química en solución a temperatura ambiente en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, $(C_{16}H_{33})(CH_3)_3NBr$). Estos platos son cristales sencillos que tienen como plano basal al (111) de plata cúbica centrada en las caras. La adsorción de moléculas de CTAB más fuerte en el plano basal (111) que en el plano lateral (100) de esos platos puede explicar el crecimiento anisotrópico de nanoplatos. Como se mencionó antes, las nanopartículas metálicas tienen interesantes propiedades ópticas relacionadas con la excitación de sus plasmones superficiales. Los máximos de resonancia del plasmón óptico (en el plano dipolar) pueden desplazarse a longitudes de onda de 1 000 nm en la región del IR cercano cuando la relación de su aspecto (la relación entre su eje largo al eje corto, o de lo ancho a lo grueso) de los nanoplatos alcanza 9. Ese control sobre las propiedades ópticas de los metales simples abre nuevas posibilidades para aplicaciones relacionadas con el IR cercano (figura 24.24).

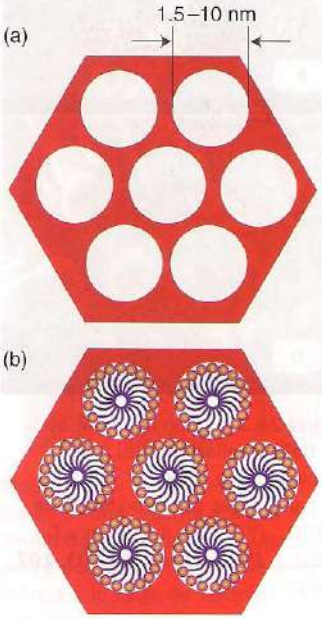


Figura 24.25 Estructura mesoporosa hexagonal con: (a) nanoporosidad controlada y (b) poros funcionalizados.

(c) Control tridimensional: materiales mesoporosos y armazones metalo-orgánicos

Puntos clave: Los materiales mesoporosos y los esqueletos metalo-orgánicos tienen estructuras de poros ordenadas que se definen sobre la escala nanométrica; la síntesis de esos materiales reside en el control del autoensamblado; en tanto que los huéspedes pueden incorporarse al esqueleto anfitrión inorgánico para nuevas aplicaciones.

El diseño y la síntesis de arquitecturas supramoleculares tridimensionales (3D) con estructuras afinables, nanoporosas y de canal abierto han atraído una considerable atención debido a sus posibles aplicaciones como cribas moleculares, sensores, seleccionadores de tamaño y catalizadores. Una importante clase de nanomateriales ordenados en forma tridimensional es la de los **nanomateriales mesoestructurados**. Los materiales mesoporosos son muy conocidos en la catálisis heterogénea (capítulo 25) y resultan de gran interés debido a nuestra capacidad para afinar sus tamaños de poro de 1.5 a 10 nm (figura 24.25).

Los nanomateriales inorgánicos porosos se sintetizan en un proceso multietapas basado en el autoensamblaje inicial de moléculas surfactantes y copolímeros en bloque que se autoorganizan en estructuras supramoleculares (que son ensamblajes de líquidos cristalinos de micelas esféricas o laminares; figura 24.26). Estos armazones supramoleculares sirven como plantillas de estructura dirigida para el crecimiento de materiales inorgánicos mesoestructurados (a menudo sílice o titania). Durante una etapa de reacción solvotérmica, se forman partículas de

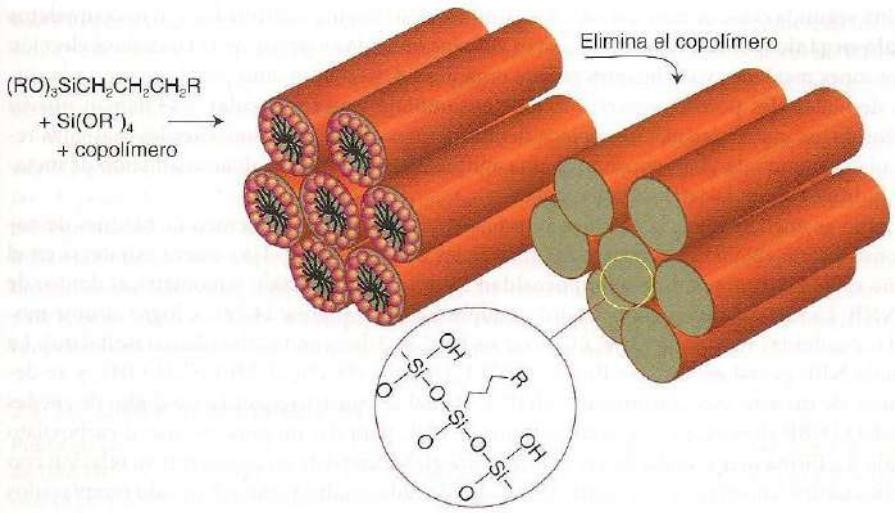


Figura 24.26 Agentes directores de estructura de copolímeros en bloque en varillas micelares que forman arreglos hexagonales a fin de dar matrices de sílice nanoporosa para la química de inclusión y catálisis. (Adaptada de M.E. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3601.)

óxido (sílice en el caso descrito en la figura 24.26) en las superficies de las varillas hexagonales, ensamblándose alrededor de las estructuras supramoleculares. El agente plantilla puede eliminarse mediante un lavado con ácido o por calcinación (al calentar en aire) para generar materiales inorgánicos que poseen poros hexagonales con dimensiones uniformes y controlables. Esta porosidad ofrece capacidades únicas tanto para la catálisis como para la química de inclusión.

Se ha obtenido una amplia diversidad de materiales mesoestructurados y mesoporosos al variar la elección del agente plantilla y las condiciones de reacción (figura 24.27). Por ejemplo, la familia conocida como M41S tiene fases de sílice o alúmina-sílice y varios surfactantes catiónicos que llevan a tres distintos tipos de estructuras: hexagonal laminar (MCM-50), cúbica (MCM-48) y hexagonal (MCM-41) (figura 24.27). La forma del surfactante y el contenido de agua utilizado durante la síntesis controlan la nanoarquitectura resultante, como se ve en la ilustración. Los surfactantes también pueden usarse para adaptar la estructura; por ejemplo, los cationes cetiltrimetilamonio (C_{16}TMAC) surfactante se han utilizado para fabricar nanofibras de sílice con poros hexagonales.

Los nanomateriales mesoporosos también ofrecen rutas para funcionarizar poros con el fin de incrementar la actividad y selectividad catalíticas. Estos nanomateriales mesoporosos también reciben mucha atención como materiales anfitrión para la inclusión de numerosos huéspedes, como los complejos organometálicos, polímeros, complejos de metales *d*, macromoléculas y tintes de láser óptico. Las nanofibras de sílice mostradas en la figura 24.28 pueden usarse incluso como anfitriones para hacer que crezcan nanocables de otros materiales de óxido.

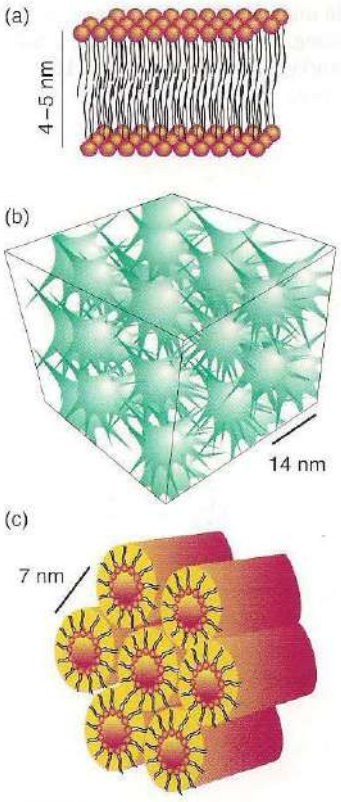


Figura 24.27 Representaciones de tres tipos de sólidos mesoporosos ordenados. (a) laminar (materiales en capas), (b) cúbico (arreglos complejos), (c) hexagonal (panal). (Adaptada de A. Mueller y D.F. O'Brien, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 729.)

Ejemplo 24.4 Control de la nanoporosidad en mallas moleculares

(a) Compare las nanoestructuras de zeolita ZSM-5 y MCM-41; incluya en su comparación descripciones de la dimensionalidad de túneles y tamaños de poro relativos. (b) El catión de cetiltrimetilamonio $[C_{16}N(CH_3)_3]^+$ y el catión de tetrapropilamoniaco $[N(CH_2CH_2CH_3)_4]^+$ son surfactantes utilizados en la síntesis de esos materiales. ¿Qué surfactante es una mejor elección para la síntesis de MCM-41?

Respuesta (a) ZSM-5 es una zeolita microporosa con tamaños de poro de aproximadamente 0.5 nm. Tiene tres poros de intersección tridimensionales similares a las fases mesoporosas cúbicas, pero con dimensiones más pequeñas (sección 13.8). MCM-41 es un sólido mesoporoso con poros hexagonales, unidimensionales con dimensiones ajustables desde 2 hasta 10 nm. (b) La elección del surfactante debe ajustarse al tamaño de poro del sólido. El surfactante en cadena más grande (catión cetiltrimetilamonio) es una mejor elección para el autoensamblaje del material MCM-41 debido a sus cadenas de hidrocarburos más grandes y mayor curvatura espontánea. Este aumento en el tamaño de la cadena alienta las dimensiones de poro más grandes que son consecuencia directa del empaque de los surfactantes dentro de las varillas micelares que llevan a la mesofase hexagonal.

Autoevaluación 24.4 ¿Cuál de estos materiales, MCM-41 o ZSM-5, es más probable que sea utilizado como material anfitrión para la captura de puntos cuánticos?

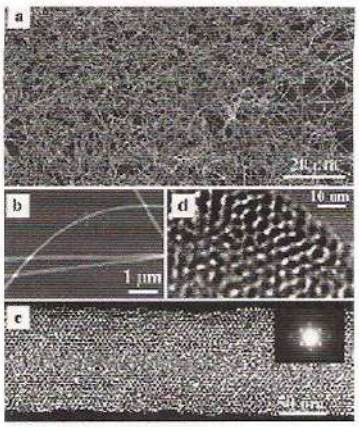


Figura 24.28 (a) Imagen SEM de nanofibras de sílice mesoporosa. (b) Imagen TEM de baja magnificación de las nanofibras. (c) Imagen TEM de alta resolución de una nanofibra. El recuadro es un patrón de difracción de electrones de un área seleccionada de la nanofibra. (d) Imagen TEM de alta resolución registrada en el borde de una nanofibra. (J. Wang, C.-K. Tsung, W. Hong, Y.Wu, J. Tang y G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 5 169.)

Una segunda clase de nanoestructuras tridimensionalmente controladas son los **esqueletos metalo-orgánicos** (MOF), los cuales están autoensamblados a partir de la cuidadosa elección de los iones metálicos y los ligantes puente orgánicos. Ofrecen un enfoque alternativo a la síntesis de materiales porosos abiertos al usar **ensamblaje supramolecular** y se llaman *nuevas zeolitas*. Estos materiales macroscópicos tienen algunas de las áreas superficiales más altas reportadas y, como tales, han encontrado una aplicación práctica en el almacenamiento de metano e hidrógeno y en la catálisis heterogénea.

Como se analizó antes, la química supramolecular reside en el puenteo de bloques de nanoconstrucción (NNB) para ensamblar materiales macroscópicos. Una nueva estrategia en el diseño es la incorporación de **nanoporosidad** (poros con dimensión nanométrica) dentro de los NNB. La síntesis de un cuboctaedro nanoporoso NBB (figura 24.29) se logró al unir moléculas cuadradas rígidas de $Cu_2(CO_2)_4$ con *m*-BDC (1,3-bencendicarboxilato o isoftalato). La fórmula NBB global es: $Cu_{24}(m\text{-BDC})_{24}(DMF)_{14}(H_2O)_{10}\ (H_2O)_{50}(DMF)_6(C_2H_5OH)_6$ y se denomina, de manera más conveniente, MOP-1, el cual se construye con 12 unidades de ruedas de paleta (NBB ellas mismas) puenteadas por *m*-BDC para dar un poliedro metal-carboxilato grande. La forma más sencilla de ver la estructura global consiste en considerar su relación con el cuboctaedro (mostrado en la figura 24.16), donde cada cuadro y unión han sido remplazados por la rueda de paletas NBB y el *m*-BDC (biconectores), respectivamente, para dar un cuboctaedro *expandido-aumentado* (o un cuboactaedro truncado). Esto ilustra la viabilidad de obtener cristales de grandes poliedros metalo-orgánicos porosos en los cuales los NBB rígidos son parte integral de una estructura bien definida.

Algunos de los desafíos clave en el área de los materiales mesoestructurados son el logro del control sobre el tamaño y la forma del poro, la presencia de contraiones y disolventes dentro de los canales, la interpenetración de redes diferentes, la inestabilidad estructural del esqueleto en ausencia de moléculas huésped y la a menudo baja estabilidad térmica del esqueleto anfitrión. El ensamblaje de las NBB que tengan conectores de carboxilato polióptico puede generar esqueletos porosos rígidos con sitios metálicos abiertos y poros funcionarizados en una forma controlada, llevando a importantes avances en el diseño de materiales mesoporosos que cumplan con esos desafíos de materiales clave.

Nanomateriales bioinorgánicos

Los fenómenos biológicos, como la condensación de DNA, el transporte intercelular, el ensamblaje de tejidos, la respiración, la fotosíntesis y la reproducción, se originan y operan a nivel nanoescala. Como los procesos biológicos usan y manipulan materiales en esta escala de longitud, no es sorprendente que los científicos e ingenieros busquen sistemas naturales para inspirarse y comprender mejor el diseño de nanomateriales robustos y útiles. Este interés ha fomentado una amplia disciplina de investigación denominado **biomimética**, la imitación de sistemas biológicos. De particular interés para nosotros son los materiales que construyen puentes entre los materiales inorgánicos de estado sólido y las células vivientes, los llamados **materiales**

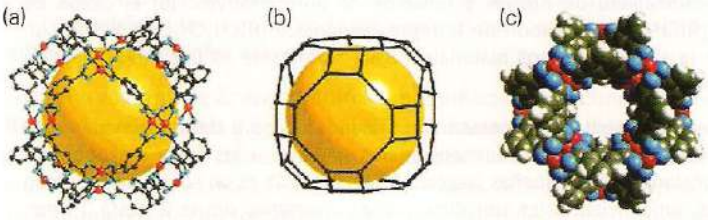


Figura 24.29 Estructura cristalina de MOP-1 (dibujada con coordenadas obtenidas para *c*-MOP-1) que muestra: (a) 12 unidades de rueda de paletas (Cu, roja; O, azul; C, gris) conectada por *m*-BDC para formar (b) un gran cuboctaedro truncado de 1.5 nm de diámetro vacío (esfera amarilla); las esferas grises (átomos de carbono) representan el poliedro construido al unir sólo los átomos de C del carboxilato en (a) para formar NBB cuadrados unidos, un arreglo que da como resultado (c), un gran poliedro poroso con ventanas triangulares y cuadradas. Los átomos de hidrógeno están en gris claro; de lo contrario, tendrían el mismo esquema de color que en (a). (M. Eddaoudi, J. H. Kim, J.B. Watcher, H.K. Chae, M.O'Keeffe y O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4368.)

bioinorgánicos; sus nanocontrapartes, los nanomateriales bioinorgánicos, prometen tener gran influencia en nuestra forma de vida; las aplicaciones clave incluyen la liberación de fármacos, diagnósticos médicos, terapia contra el cáncer y control de la contaminación ambiental, así como sensibilidad química y biológica.

Muchas estructuras biológicas (por ejemplo, los humanos) se producen a partir del autoensamblaje de bloques de construcción funcional que tienen arquitecturas morfológicas complejas. A pesar del éxito en la comprensión de los principios básicos del proceso de ensamblaje biológico, así como en la elaboración de materiales inorgánicos a través de los patrones biológicos, es un desafío clave mimetizar las rutas naturales como rutas eficientes para fabricar bionanomateriales artificiales. En esta sección analizaremos algunos de estos recientes avances y ofrecemos una prueba de la complejidad, diversidad y arquitecturas de algunos bionanomateriales exquisitos usando ejemplos clave de esos tipos de materiales.

24.14 DNA y nanomateriales

Punto clave: Las interacciones entre nanopartículas de oro y DNA pueden causar el autoensamblaje de DNA en condensados y el ordenamiento de nanopartículas en arreglos regulares que pueden usarse para aplicaciones de sensores.

Los condensados de DNA son nanoestructuras autoensambladas. La arquitectura de esos condensados es impulsada por los componentes que se entrelazan en el autoensamblaje. Las interacciones electrostáticas impulsan la formación de condensados de DNA, el cual es un polielectrólito con carga negativa que interactúa con iones cargados, moléculas o nanopartículas modificadas para formar estructuras ordenadas y convertir sus vueltas al azar en una forma más compacta. Esta forma, llamada **condensado**, es esencial para la organización de DNA en cromatina, un componente de los genes. Imitar o controlar el proceso de condensación del DNA es la base del diseño de vectores de entrega de genes no virales que tienen una aplicación práctica en el tratamiento de cáncer, en la administración de medicamentos y en biosensores.

Algunos estudios de condensación de DNA *in vitro* se han centrado en el uso de cationes complejos, incluidos hexaaminocobalto(III) o poliaminas como el centro de carga positiva en el condensado. Cabe esperar que la formación compleja en esos sistemas imite la envoltura del DNA alrededor de las partículas cargadas en células vivientes, como las proteínas histona. Debido a que las partículas catiónicas pueden afinarse respecto al tamaño y la densidad de carga, ha empezado a entenderse el efecto de esos parámetros en los patrones de formación complejos con DNA. Las nanopartículas de oro se han propuesto como un agente de transfección efectivo (un dispositivo para introducir DNA exógeno en una célula) y, como tal, es importante entender las interacciones de nanopartículas con el DNA.

En la figura 24.30 se muestran imágenes AFM de complejos de nanopartículas de oro modificadas por lisina y DNA en diferentes proporciones nanopartícula/DNA. Estos resultados indican la posibilidad de desarrollar nanopartículas-DNA de oro en un sistema modelo para estudiar la condensación de DNA *in vivo*. Dichos nanomateriales inteligentes tienen consecuencia de largo alcance para el diseño de materiales autoensamblados a nanoescala que pueden utilizarse como bloques de construcción para nanodispositivos activos.

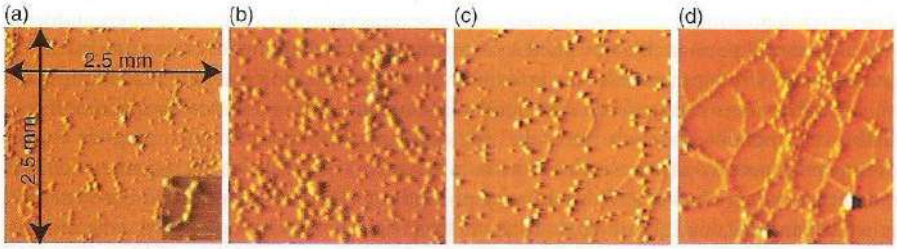


Figura 24.30 Imágenes AFM de complejos de nanopartículas de oro de lisina modificada y DNA en diferentes proporciones nanopartícula/DNA. (a) 10:1, (b) 20:1, (c) 50:1, (d) 100:1. En (a) y (b) se ven varias moléculas envueltas a lo largo junto con nanopartículas libres. En (c) y (d) se ve la formación de redes. La inserción en (a) muestra una envoltura de moléculas de DNA individuales alrededor de seis nanopartículas. (Reproducida con permiso de M. Ganguli, J. V. Babu y S. Maiti, *Langmuir*, 2004, **20**, 5 165.)

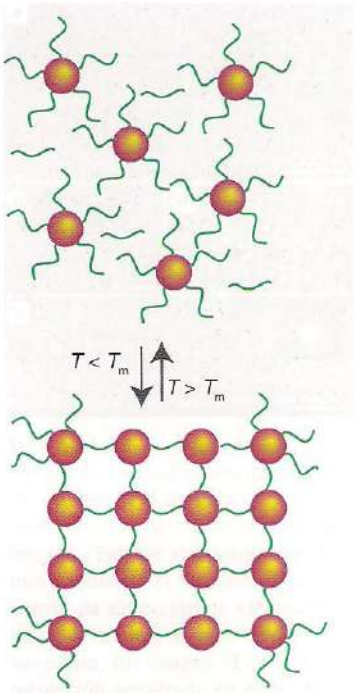


Figura 24.31 Disposición de plantillas de DNA de nanopartículas semiconductoras. (N.L. Rosi y C.A. Mirkin, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1547.)

Otro emocionante logro en la síntesis de bionanomateriales es el uso de DNA para impulsar el ensamblaje de nanopartículas inorgánicas (figura 24.31). Primero, las nanopartículas se funcionalizan con cadenas de DNA individuales. Posteriormente se introduce la cadena de DNA complementaria a partir de un analito o un bioagente, llevando a la dimerización con el DNA en las nanopartículas y el autoensamblaje de las nanopartículas en arreglos ordenados. Las diferencias detectables en propiedades ópticas ocurren entre el estado desordenado y el ordenado y redundan en cambios de color. Este trabajo ha ayudado a realizar complejos arreglos de biosensores basados en la óptica con notable sensibilidad y selectividad para diferentes analitos y bioagentes, incluido el potencial para detectar ántrax.

24.15 Nanomateriales naturales y artificiales: biomimética

Punto clave: Los materiales biológicos pueden usarse como plantillas en el diseño de productos nanoinorgánicos con arquitecturas específicas que imitan la estructura del material natural.

Los mecanismos de formación en la fosilización, incluidos los de madera silícea, ofrecen métodos eficaces para reproducir jerarquías morfológicas de materia vegetal original por medio del reemplazo de los componentes orgánicos por medio de sílice. Los procesos de fosilización pueden realizarse al alinear con cuidado las superficies morfológicamente complejas de la estructura biológica con capas inorgánicas y luego al eliminar la plantilla orgánica. Los materiales naturales como la madera y la membrana del cascarón de huevo se han usado como plantillas para la preparación de sílice microporosa, zeolitas y bióxido de titanio a partir tanto de soluciones sol-gel precursoras como de suspensiones de nanocristales. Por desgracia, la replicación morfológica se ha logrado sólo a escala micrométrica y los detalles a nanoescala de las plantillas biológicas aún no se reproducen.

Se desarrolló un proceso de fosilización artificial aprovechando un proceso de sol-gel superficial que puede replicar características en plantillas biológicas a escala nanométrica (recuadro 24.1). El proceso de sol-gel superficial es un procedimiento de dos pasos en los que la adsorción de alcóxidos metálicos ocurre a partir de la solución sobre superficies de sustratos hidroxilados; luego se presenta hidrólisis de las especies adsorbidas para dar películas de óxido de grosor nanométrico. La fibra de celulosa natural posee grupos superficiales –OH y ofrece una plantilla destacable para usar el proceso de sol-gel superficial. El diámetro externo del nanotubo TiO_2 varía de 30 a 100 nm, y el grosor del tubo es uniforme en toda su longitud, con un grosor de pared de aproximadamente 10 nm. El ensamblaje de nanotubos exhibe la morfología original de fibras de celulosa entrelazadas. El "papel titania" producido de esta manera registra la información morfológica del papel original en la escala nanométrica y ofrece un notable ejemplo exitoso de bioplantillas para nanomateriales de óxidos metálicos.

24.16 Bionanocompósitos

Puntos clave: La síntesis de bionanomateriales ofrece nuevas rutas para realizar materiales inteligentes con fuerzas mecánicas avanzadas y desempeño mejorado respecto al material natural; la ingeniería de proteínas ofrece una oportunidad de insertar especies que se unan en forma selectiva a materiales inorgánicos.

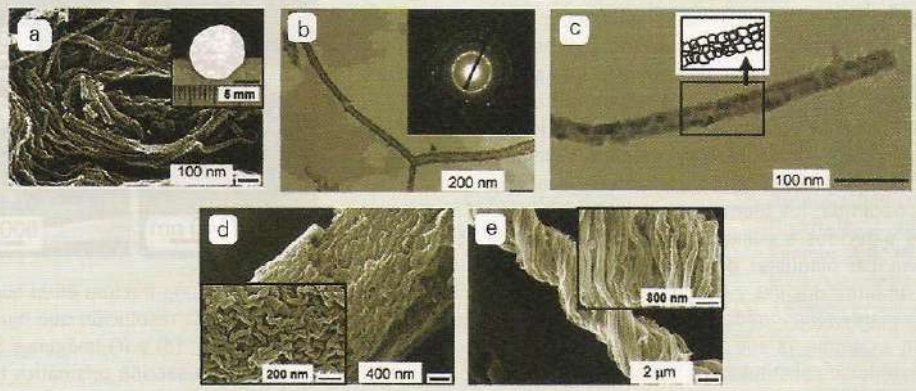
Cada año ocurren millones de fracturas óseas que requieren hospitalización alrededor del mundo. Los tratamientos modernos para lesiones óseas severas reemplazan un defecto no uniforme con un biomaterial permanente que puede corroer, desgastar y finalmente causar una infección severa; además, estos biomateriales suelen exhibir una fuerza mecánica mucho mayor que la del hueso, lo cual da como resultado una protección tensionante y una posterior resorción de hueso alrededor del implante. Existe la necesidad social de una ingeniería de andamiaje de tejidos óseos que tenga propiedades mecánicas similares al hueso y que faciliten el crecimiento de éste en el defecto, su degradación lenta y natural y, por último, el reemplazo por tejido óseo natural sin amenaza de infección. El principal obstáculo hacia esta meta es hacer corresponder las propiedades mecánicas únicas del tejido óseo natural con un nanomaterial degradable y sintético.

Las versátiles e importantes propiedades estructurales del hueso se derivan de las interacciones a nanoescala entre sus componentes inorgánicos y orgánicos. Hay dos tipos de hueso: el *hueso trabecular*, la parte central que es más débil y porosa, y el *hueso cortical*, la cubierta exterior del hueso, que es fuerte y más densa. Los nanocristales de hidroxiapatita proporcionan una fuerza compresiva, pues se precipitan en manojos de fibras de colágeno que imparten

Cuadro 24.1 Fósiles artificiales

Ha sido creado un "fósil de titania" artificial de papel. Sobre la morfológicamente compleja superficie del papel se depositó una película de gel de titania y el compósito papel/titania resultante se calcinó para eliminar el papel filtro original. En un procedimiento típico se colocó una pieza de papel filtro en una unidad de filtración por succión, lavada mediante filtración por succión con etanol y luego secada con flujo de aire. Después se pasaron 10 cm^3 de solución de butóxido de titanio a través del papel filtro durante dos minutos. Dos porciones de 20 cm^3 de etanol se filtraron de inmediato para eliminar el alcóxido metálico sin reaccionar y se adicionaron también 20 cm^3 de agua para promover la hidrólisis y la condensación. Finalmente, el papel filtro se secó con flujo de aire. Repitiendo este ciclo de filtración/deposición, las capas de gel de titanio delgadas cubrieron la superficie de las fibras de celulosa. El compósito papel/titania resultante se calcinó en aire a 723 K por 6 h para eliminar el papel filtro.

Los fósiles de titania resultantes poseían, con excepción de cierta reducción del tamaño debido al paso de calcinación, las características morfológicas del papel filtro original, como se muestra en la figura B24.1. La hoja de titania se soporta a sí misma y tiene un grosor de 0.22 mm; en este caso, la deposición de películas delgadas de titania se repitió 20 veces. Además del papel, se han producido otras morfologías usando un método similar (figura B24.1d,e). El tamaño y grosor de la hoja dependen del papel filtro original utilizado. Se encontró que la morfología original del papel filtro era replicada por las películas de titania, y las fibras de celulosa se copiaron como nanotubos de titania irregulares, los cuales se ven con claridad en las ilustraciones.



C24.1 (a) Micrografía de barrido electrónico de emisión de campo (FE-SEM) de papel de titania. El recuadro muestra la fotografía de una hoja de papel de titania. (b,c) Micrografías electrónicas de transmisión de nanotubos de titania individuales, aislados del ensamblaje. El recuadro en (c) presenta una ilustración esquemática del área enmarcada, mostrando que la pared del nanotubo de titania está compuesta de partículas finas de anatasa. (d) Imagen SEM de tela de titania y (e) imagen SEM de algodón de titania. (J. Huang y T. Kunitake, *J. Am. Chem Soc.*, 2003, **125**, 11834.)

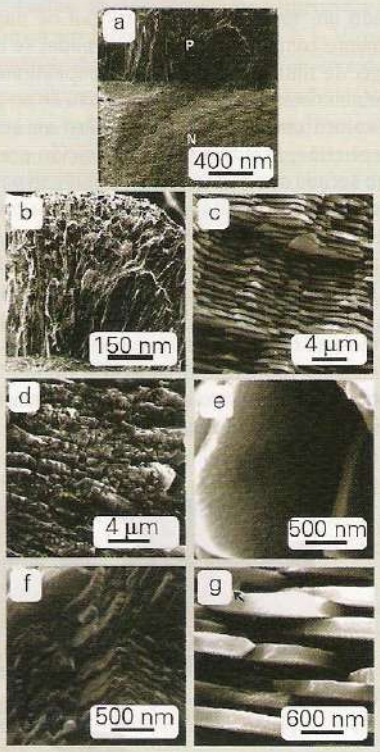
una resistencia tensil. Los biomateriales degradables integrados por componentes inorgánicos y orgánicos pueden tener propiedades mecánicas en el intervalo del tejido óseo natural y ser adecuados para aplicaciones de ingeniería de tejido óseo que soporta carga. Aquí describimos un ejemplo ilustrativo de esos métodos que combinan componentes poliméricos con componentes inorgánicos.

El poli(fumarato de propileno) (PPF) entrecruzado con diacrilato de poli(fumarato de propileno)-(PPF-DA) es un biomaterial inyectable y biodegradable. Aunque el PPF muestra gran potencial como material para la ingeniería de tejido óseo en la que las propiedades mecánicas no son cruciales, como en el hueso trabecular, sus propiedades mecánicas son inferiores a las requeridas por las aplicaciones de hueso humano más demandantes, como el hueso cortical. Una estrategia promisoria para mejorar las propiedades mecánicas de un polímero es imitar la arquitectura del hueso o incorporar partículas inorgánicas en la matriz del polímero. Por ejemplo, se han observado incrementos significativos en las propiedades mecánicas compresivas del PPF mediante la incorporación de fosfato de calcio. El grado al cual las partículas inorgánicas modifican las propiedades del polímero tiene que ver con su tamaño, forma y uniformidad de dispersión, así como con el grado de interacción entre los componentes inorgánicos y orgánicos (similares a la concha de abulón rojo, cuadro 24.2). En consecuencia, los materiales inorgánicos que permiten la dispersión e interacción óptimas con la matriz del polímero parecen ser

Cuadro 24.2 Un nanocompósito natural: la concha del abulón rojo

El nácar (la madre de la perla) es un extraordinario ejemplo de nanocompósito que mejora su integridad estructural mediante la combinación (a nanoescala) de componentes individuales que son frágiles o estructuralmente débiles. La concha de abulón rojo está compuesta por alrededor de 95% de masa de dragonita inorgánica (una estructura polimórfica de $CaCO_3$), con sólo un pequeño porcentaje de un biopolímero orgánico. Este compósito cerámico/polimérico exhibe una belleza natural en conjunto con una nanoestructura que brinda propiedades mecánicas de alta calidad. En comparación con sus materiales constituyentes, la estructura laminada del abulón rojo casi duplica su fuerza y logra mil veces más dureza gracias a la interfase entre la matriz cerámica y los ensamblajes de biopolímeros. Estos notables aumentos en la fuerza y la dureza han inspirado a los químicos y a los científicos de materiales para desarrollar nanocompósitos biomiméticos que intentan reproducir los sistemas de compósitos de la naturaleza.

La concha de abulón es un material nanocompósito muy ordenado (véase la figura B24.2) que es extraordinariamente duro, resistente y fuerte. Las asperezas a nanoescala (puntas) se presentan en las superficies de plaquetas de cerámica que sirven para unir plaquetas vecinas, de tal modo que resiste la fractura y mejora la fuerza del material. Los mecanismos de formación de esas asperezas a nanoescala aún se desconocen, pero desempeñan un papel esencial en la estabilización del material contra la fractura. En la capa nacarada, los bloques de construcción básicos son nanogranos parecidos a guijarros que construyen cada plaqueta de aragonita. Las plaquetas de aragonita estructuradas en nanogranos son un tanto dúctiles y el polímero orgánico sirve como adhesivo para mantenerlas unidas. La región nacarada de la concha de abulón experimenta ese notorio incremento en la dureza sobre sus materiales constituyentes porque el nanocompósito tiene propiedades de desviación de punta quebradiza (o la capacidad para evitar una falla catastrófica mediante la propagación de la fractura), la capacidad para deformarse mediante el deslizamiento de nanogranos o plaquetas, y la posesión de un adhesivo orgánico perfectamente disperso que mantiene todo unido. En contraste, la capa prismática exterior no muestra esos mecanismos de desviación de fracturas y sirve principalmente como concha externa resistente para el abulón.



C24.2 Imágenes SEM de una fractura en la superficie de la concha. (a) Imagen de baja resolución que muestra las regiones prismática y nacarada. (b), (d) y (f) Imágenes SEM de la superficie fracturada de la sección prismática tomada con una resolución creciente. La sección prismática exhibe arquitectura de columnas con características de segmentación por fractura. (c), (e) y (g) Imágenes SEM de la sección nacarada tomada con resolución creciente. La arquitectura de ladrillo y mortero se muestra en (c). Las asperezas a nanoescala en la superficie de las plaquetas de aragonita se observan con facilidad en (e). (X. Li, X., W.-C Chang, Y.-J. Chao, R. Wang y M. Chang, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 613.)

candidatos ideales para el uso en bionanocompósitos. Una nanopartícula de alumoxano híbrido, o un oxihidróxido de aluminio parcialmente hidrolizado con material orgánico circundante (figura 24.32), con una larga cadena de carbono y un doble enlace reactivo dispersos en PPF/PPF-DA, muestran un incremento del triple en la fuerza sobre la resina del polímero por sí sola.

Varios métodos han tenido éxito en unir ácidos nucleicos con nanopartículas, seguido de la hibridación del DNA como la mencionada en la sección 24.14. Varios nanomateriales inorgánicos funcionales, como semiconductores, fulerenos, metales y óxidos se han considerado para usarse en métodos de diseño de sistemas puente entre materiales inorgánicos y orgánicos. Un método consiste en funcionalizar la superficie de las nanopartículas para la unión molecular selectiva; dichos materiales se usan en el desarrollo de biosensores, nanopruebas, transportadores de fármacos y otros dispositivos inteligentes.

Se han unido proteínas a nanopartículas al usar un solo sitio de la proteína, lo que da origen a nanomateriales híbridos en los cuales las proteínas orientadas se unen a la superficie de un

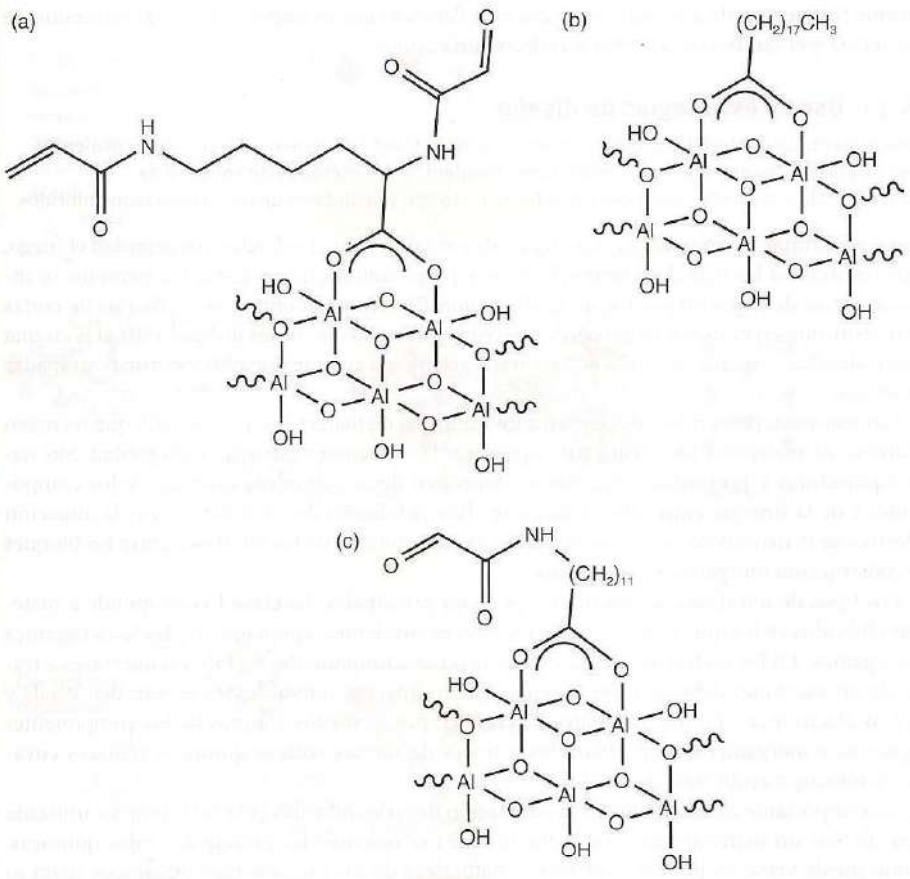


Figura 24.32 Estructuras químicas de alumoxanos modificados: (a) alumoxano-(*N,N'*-diacriloil)lisina (activado), (b) alumoxano-ácido esteárico (surfactante) y (c) alumoxano-ácido *w*-(acriloilamino)undecanoico (híbrido). (R. A. Horch, N. Shahid, A.S. Mistry, M.D. Timmer, A.G. Mikos y A.R. Barron, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1990.)

material inorgánico. Una importante clase de material compósito es la de las proteínas en fulerenos que aprovechan las ricas propiedades químicas y electrónicas de estos últimos, sus pequeñas dimensiones y sus aplicaciones potenciales. Las alteraciones a la secuencia de aminoácidos de una proteína se llevan a cabo por mutagénesis dirigida al sitio (SDM). Utilizando SDM, un solo residuo de cisteína, el cual se une selectivamente al fulereno, se introduce en la secuencia proteínica lejos del sitio activo para evitar la desactivación ante la unión a las nanopartículas. La figura 24.33 ilustra un método para crear un enlace covalente entre fulerenos a nanoescala y una proteína activa mediante el uso de una ligadura funcional (una molécula puente). Muchos de esos fulerenos funcionarizados han encontrado aplicaciones biológicas como inhibidores de la proteasa del VIH, como sondas bioquímicas sensibles a la luz y en terapias fotodinámicas de tumores. La ingeniería de enlaces covalentes entre nanomateriales y proteínas tiene un potencial extraordinario para futuras aplicaciones en la administración de fármacos destinados a mejorar la eficiencia de los medicamentos.

Nanocompósitos inorgánicos-orgánicos

Los nanocompósitos inorgánicos-orgánicos poseen propiedades químicas y físicas que pueden modularse si se usa la asociación sinérgica de componentes orgánicos e inorgánicos a escalas nanométricas. Estos materiales híbridos se originaron en las industrias de la pintura y de los polímeros en las cuales se dispersaron rellenos y pigmentos inorgánicos en materiales orgánicos (incluidos disolventes, surfactantes y polímeros) para fabricar productos comerciales utilizando materiales mejorados. Los nanomateriales híbridos también son de interés ya que sus propiedades mecánicas ocupan un nicho entre vidrios y polímeros, con lo cual logran un aumento en la fuerza y su vigor. Se han descrito nanomateriales híbridos con excelentes eficiencias láser, fotoestabilidad y respuesta fotocrómica ultrarrápida. Estos materiales también tienen una

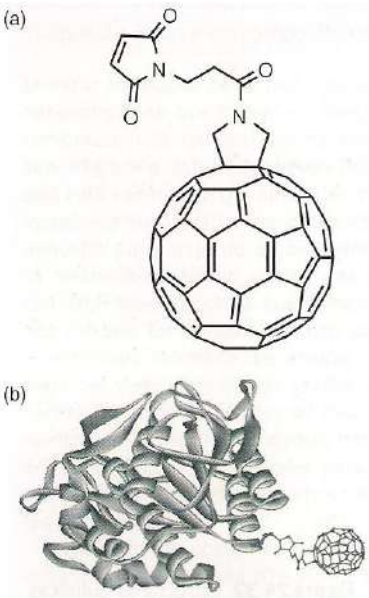


Figura 24.33 (a) Estructura de *N*-(3-maleimidopropionil) -3,4-fuleropirrolidina. (b) Proteína conjugada con *N*-(3-maleimidopropionil) -3,4-fuleropirrolidina (mostrada a escala). (P. Nednoor, M. Capaccio, V. Gavalas, V. Meier, J.E. Anthony y L.G. Bachas, *Biocon J. Chem.*, 2004, **15**, 12.)

enorme respuesta óptica de segundo y tercer órdenes, lo que es importante en la conversión de frecuencia y el cambio óptico para las telecomunicaciones.

24.17 Usos y estrategias de diseño

Puntos clave: Los materiales inorgánicos-orgánicos de clase I no tienen interacciones covalentes y los de clase II poseen algunas interacciones covalentes; los métodos de sol-gel y de autoensamblaje son rutas químicas clave hacia el diseño y la síntesis de nanocompósitos híbridos.

Los nanocompósitos ingresaron al mercado de pantallas para el sol, telas que retardan el fuego, ropa resistente a las manchas, termoplásticos y partes automotrices. Entre los ejemplos se incluyen el uso de nanocompósitos de arcilla nailon-6/montmorillonita para cubiertas de cintas de transmisión en motores, pantallas de televisión cubiertas con tintes índigo insertadas en una matriz de sílice-zirconia, material de vidrio sol-gel orgánicamente dopados y enzimas atrapadas en sol-gel.

Los nanomateriales híbridos ofrecen a los químicos de materiales nuevas rutas que recurren al diseño de materiales racionales para optimizar las relaciones estructura-propiedad. Sus nanoarquitecturas y propiedades resultantes dependen de la naturaleza química de los componentes y de la sinergia entre ellos. Una parte clave del diseño de estos híbridos es la afinación selectiva de la naturaleza, así como el grado y la accesibilidad de las interfases entre los bloques de construcción inorgánicos y orgánicos.

Los tipos de interfases se ubican en dos clases principales. La **clase I** corresponde a materiales híbridos en los que no están presentes enlaces covalentes o iónicos entre las fases orgánica e inorgánica. En los materiales de clase I, los diversos componentes establecen interfases a través de interacciones débiles como un enlace de hidrógeno, interacciones de van der Waals y fuerzas electrónicas. En los materiales de **clase II**, por lo menos algunos de los componentes orgánicos e inorgánicos están enlazados a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalentes, iónicos o ácido-base de Lewis).

Una importante característica en la adaptación de redes híbridas es la ruta química utilizada para diseñar un material dado. En la figura 24.34 se resumen las principales rutas químicas. Como puede verse, es posible controlar la naturaleza de los precursores inorgánicos (para lo cual se usan los métodos descritos en la sección 24.5), la naturaleza del material orgánico y el método de ensamblar el material compósito. Los procesos de fabricación de crecimiento con plantillas se basan a menudo en moléculas orgánicas y macromoléculas como agentes que dirigen las estructuras para lograr la construcción de arquitecturas jerárquicas complejas. A su vez, las interacciones moleculares y supramoleculares entre moléculas de plantilla (surfactantes, anfifílicos, copolímeros en bloque, organogeladores, etc.) y redes híbridas u oxometálicas y NBB permiten una rica variedad de materiales nanocompósitos por preparar. En la figura 24.35 se ilustran dos acercamientos al ensamblaje de NBB en estructuras más grandes y ordenadas.

24.18 Nanocompósitos poliméricos

Puntos clave: Poliméricos de polímeros están controlados a través de la naturaleza de las fases polimérica e inorgánica, así como por medio de sus dispersiones e interacciones; en tanto que sus propiedades mecánicas pueden controlarse con nanocarbonos y óxidos metálicos como la nanofase dispersa.

Los **nanocompósitos poliméricos** (PNC) están integrados por nanopartículas inorgánicas dispersas en una matriz polimérica. Los primeros PNC comerciales utilizaban arcillas 2D ordenadas o laminares, como la montmorillonita de sodio (Na-MMT), dispersas en la matriz polimérica. Tales dispersantes (o rellenos) tienen estructuras tipo sándwich (con canales entre capas), un grosor total de 0.3-1 nm y una longitud de 50-100 nm por capa; estas estructuras sándwich suelen conjuntarse en aglomerados micrométricos. La dispersión de la fase inorgánica dentro de la matriz polimérica orgánica en un PNC se obtiene por intercalación (remoción de una cubierta delgada de su sustrato). La intercalación implica la expansión del espaciamiento interlaminar como consecuencia del intercambio de iones mediante el uso de aminas orgánicas o sales de amonio cuaternarias. La exfoliación se logra por medio de una sustancia homogénea consistente de átomos o iones de dos o más diferentes elementos (en inglés, *compounding*) que sea químicamente reactiva o mediante fusión intensa de la arcilla y las fases poliméricas. Sin la dispersión apropiada, las partículas de relleno a nanoescala se agregan en grandes clusters y causan degradación en las propiedades del compósito.

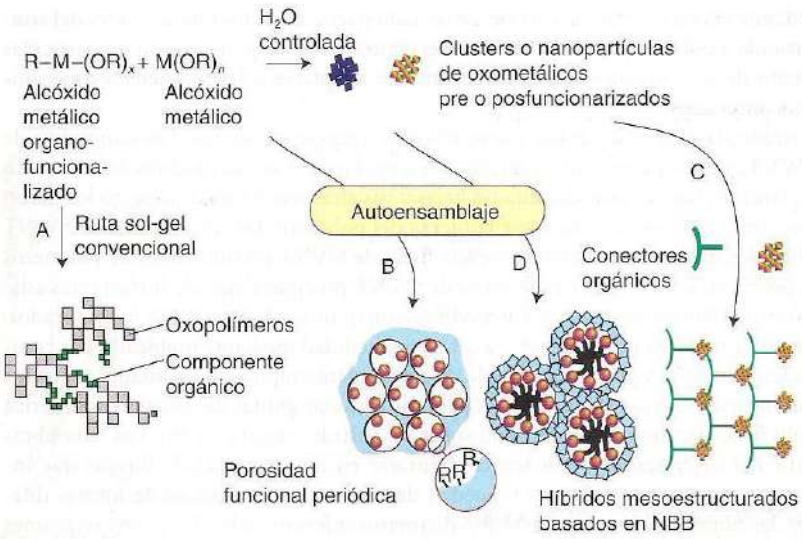


Figura 24.34 Diferentes rutas para obtener nanomateriales híbridos. La ruta A es del tipo sol-gel convencional que lleva a híbridos "ordinarios". Las rutas B y D implican el uso de plantillas capaces de autoensamblarse y dan lugar a fases mesorganizadas. Las rutas C y D implican el ensamblaje de bloques de nanoconstrucción (NBB). (Adaptada de C. Sánchez, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer y V. Cabuil, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3061.)

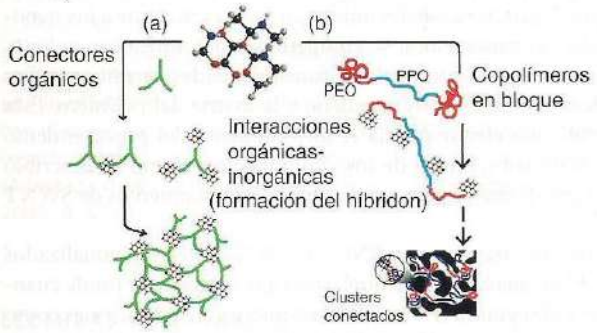


Figura 24.35 Diferentes protocolos para el ensamblaje de bloques de nanoconstrucción (NBB) que incluyen clusters y diversos conectores. (a) Dispersiones de clusters ordenadas con base en la unión covalente de NBB orgánicos e inorgánicos complementarios. (b) Creación de un arreglo híbrido mesoestructurado discontinuo. Las interacciones entre la plantilla y el NBB inorgánico incluyen enlace covalente y fuerzas de van der Waals (contactos hidrofóbicos). (Adaptado de C. Sánchez, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer y V. Cabuil, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3061.)

Pueden utilizarse muchas técnicas para controlar el estado de la dispersión, así como la naturaleza del enlace entre la nanopartícula y la matriz, incluido el uso de silanos, injertado y CVD. Se han producido silanos que realizan ambas tareas en forma simultánea: se adaptan a las propiedades superficiales del relleno, el cual promueve el acoplamiento de la nanopartícula a la matriz polimérica y actúa como surfactante, reduciendo la energía de la superficie del relleno para prevenir la aglomeración y promover la dispersión. Por su parte, el injerto de copolímeros por radiación utilizando rayos γ, haces de electrones o rayos X es muy efectivo para modificar las superficies de los polímeros. En la mayoría de los casos, las cadenas de polímeros que se crean fortalecen los enlaces polímero-relleno; éste también es el caso del CVD, y las moléculas gaseosas que forman una película en el sustrato suelen aumentar la fuerza del enlace entre el relleno y el polímero.

La naturaleza del relleno (dispersante) y cualquier cavidad (vacíos) presente en un PNC influye en gran medida en las propiedades mecánicas de los compósitos porque controla la distribución de esfuerzos a través de la matriz compuesta. Tanto el rendimiento de la fortaleza (una medida de la capacidad del material para resistir la deformación permanente) como la resistencia (una medida de la energía absorbida antes de la fractura) de los nanocompósitos se

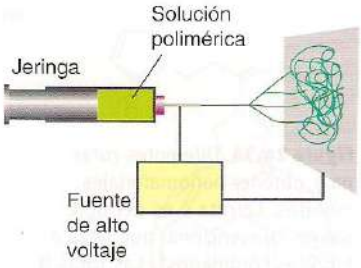


Figura 24.36 Aparato de *electrospinning*. (Adaptada de R. Sen, B, Zhao, D. Perea, M.E. Itkis, H. Hu, J. Love et al., *Nano Lett.*, 2004, **4**, 459.)

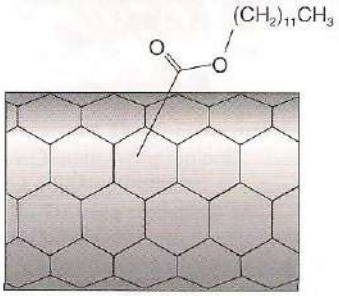


Figura 24.37 SWNT ester-funcionalizados (SWNT-$COO(CH_2)_{11}CH_3$, EST-SWNT). (Basada en R. Sen *et al.*, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 459.)

controlan mediante el tamaño y la dispersión de las nanopartículas y las interacciones del contacto nanopartícula a polímero. En consecuencia, el control de la dispersión de nanopartículas y el alineamiento de esos rellenos ofrece una forma de adaptarse a las propiedades mecánicas de los nanocompósitos.

Una importante clase de PNC utiliza nanocarbonos como dispersantes. Los nanotubos de una pared (SWNT) tienen propiedades mecánicas excepcionales; así, su módulo de Young (su resistencia al esfuerzo) tan alto, sus densidades bajas y sus altas relaciones de aspecto los hacen muy atractivos como rellenos para mejorar la fuerza del polímero. Los compósitos de SWNT reforzado se han desarrollado mediante la mezcla física de SWNT en soluciones de polímeros preformados, polimerización *in situ* en presencia de SWNT, procesamiento de surfactantes asistido de compósitos poliméricos de SWNT y modificación química de los SWNT incorporados. El procesamiento de fusiones puede llevarse a cabo con facilidad mediante moldeado por compresión a altas temperaturas y presiones seguido de enfriamiento rápido. Los llamados **métodos de *electrospinning*** usan fuerzas electrostáticas para distorsionar gotitas de solución polimérica en un filamento fino, que después se deposita sobre un sustrato (figura 24.36). Las nanofibras creadas a partir del *electrospinning* pueden configurarse en una variedad de formas que incluyen membranas, cubiertas y películas y pueden depositarse sobre blancos de formas diferentes; a su vez, las fibras pueden prepararse con diámetros inferiores a los 3 nm, con relaciones altas de superficie a volumen y de longitud a diámetro, y con tamaños de poro controlados. Los compósitos poliméricos obtenidos por *electrospinning* se han preparado con SWNT homogéneamente disperso y han mostrado un gran incremento en la fuerza mecánica.

Se han utilizado diferentes grupos organofuncionales unidos en forma covalente a los nanotubos a través de reacciones de oxidación para mejorar su compatibilidad química con polímeros específicos (figura 24.37). El uso de SWNT con distintas funcionalidades permite estudiar la importancia de las interacciones interfaciales entre el relleno y la matriz del polímero. Esta funcionalización química es un protocolo efectivo hacia el mejoramiento del procesamiento de nanocompósitos y de la compatibilidad química de los componentes. Como se describió antes, la funcionalización específica puede usarse para exfoliar los amontonamientos de SWNT y prevenir su aglomeración.

Dos polímeros que se han investigado para usarse en PNC con SWNT ester-funcionalizados son el poliestireno y el poliuretano. El primero es un termoplástico que se suaviza y funde cuando se calienta, y es duro y resistente; y el segundo (PU) es un elastómero con aplicaciones como cubiertas, selladores, parches transdérmicos y catéteres. Del análisis de tensión-deformación (figura 24.38) queda claro que los SWNT ester-funcionalizados (EST-SWNT-PU) se desempeñan mejor que el "*preparado similar a*" SWNT (AP-SWNT-PU) y que ambos compósitos muestran módulos de Young mejorados (la razón de tensión a deformación) sobre el polímero sin rellenos de nanotubos.

Los rellenos de óxidos metálicos también se han utilizado para optimizar fuerzas y propiedades térmicas. Un ejemplo muy interesante incluye el control de las propiedades mecánicas de nanocompósitos alúmina/polimetacrilato de metilo (PMMA) mediante la ingeniería de la distribución de interacciones partícula a polímeros débiles. Las nanopartículas de relleno (alúmina) se dispersan en la matriz del compósito en la forma de estructuras "parecidas a redes" opuestas a las estructuras de "isla aislada" formadas cuando las micropartículas se dispersan en la matriz polimérica. En contraste con los compósitos micropartícula-polímero, esas estructuras parecidas a redes inhiben el *crazing*, la propagación de fracturas microscópicas durante la carga tensional; por su parte, los compósitos de alúmina/PMMA también despliegan fuerzas de producción más altas y un cambio de comportamiento de resistente a dúctil cuando se usa alúmina. La ductilidad es provechosa ya que el compósito puede entonces depositarse sobre cables delgados y resistir un impacto súbito, haciendo así al compósito más resistente en lo mecánico. La adición de nanoalúmina con el ácido metacrílico antiaglomerante reduce la temperatura de transición a vidrio lo suficiente como para cambiar la curva tensión-deformación del compósito y pasar de resistente a dúctil bajo carga tensil (figura 24.39).

Como hemos demostrado, hay un nuevo mundo de química inorgánica en espera de ser estudiado en nuestro tema: este dominio intermedio entre lo atómico y lo voluminoso llegará a ser descubierto y explotado. Para desarrollarlo, es esencial tener una base confiable y extensa en las convenciones de la química inorgánica, para advertir lo que la Naturaleza ya logró, y —sobre todo— para construirlo con imaginación.

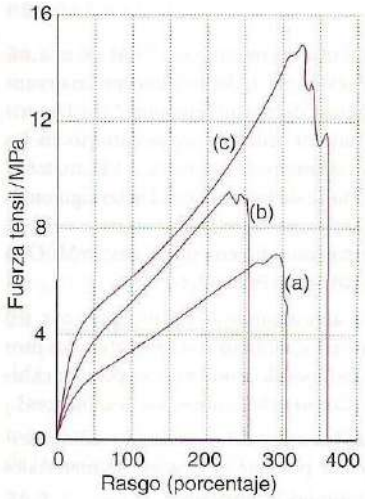


Figura 24.38 Curva de tensión-deformación para varias membranas: (a) PU, (b) AP-SWNT-PU y (c) EST-SWNT-PU. La relación de masa SWNT a PU es de 1:100 en las membranas compuestas; (c) tiene una fuerza mayor (relacionada con la primera transición en pendientes), una ductilidad más alta (relacionada con el rasgo global) y mayor resistencia (relacionada con el área bajo la curva). (Adaptada de R. Sen *et al.*, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 459.)

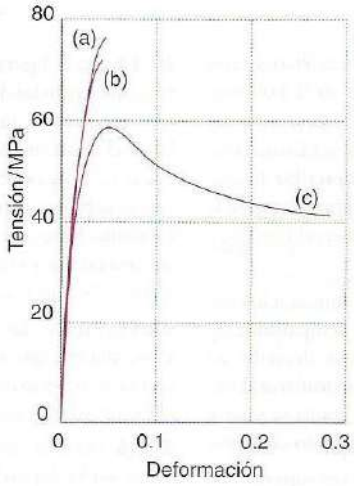


Figura 24.39 Curvas típicas de tensión-deformación para: (a) PMMA neto, (b) compósito de PMMA relleno de alúmina de tamaño micrométrico al 2% en masa y (c) nanocompósito de alúmina (MMA) /PMMA al 2.2% en masa de 38 nm. Aunque la fuerza disminuye ligeramente para (c) (relacionada con el esfuerzo reducido en el máximo de la curva), la ductilidad general (relacionada con el esfuerzo total) y la resistencia (relacionada con el área bajo la curva) se incrementan en forma notable. (Adaptada de B.J. Ash, R.W. Siegel y L.S. Schadler, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1358.)

LECTURAS ADICIONALES

R.P. Feynman, There's plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22. Esta conferencia está considerada el inicio de la era de la nanotecnología.

C.P. Poole y F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. Wiley-Interscience, Hoboken (2003). Este libro contiene capítulos clave sobre una variedad de sistemas de nanomateriales que incluyen estructuras cuánticas, nanomateriales magnéticos, sistemas nanoelectromecánicos (NEMS), nanotubos de carbono y nanocompósitos con énfasis en la caracterización y las estrategias de síntesis para cada sistema.

Understanding nanotechnology. Reimpreso por *Scientific American*, 2002. Esta colección de artículos muy accesibles que aparecieron originalmente en *Scientific American* en 2001 ofrece una visión interpretativa de los temas clave de la nanociencia, incluida la cobertura de métodos de síntesis de arriba hacia abajo *vs.* los de abajo hacia arriba y aplicaciones de nanotecnología en medicina, computadoras y telecomunicaciones.

M. Ratner y D. Ratner, *Nanotechnology: the next big idea*. Prentice Hall, Upper Saddle River (2003). Un maravilloso enfoque general de la nanociencia con una amplia cobertura de temas clave en el campo.

M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons y B. Raguse (eds.), *Nanotechnology basic science and emerging technologies*. CRC Press, Boca Raton (2002). Ésta es otra buena introducción a muchas áreas de la nanotecnología.

B. Bhushan (ed.), *Handbook of nanotechnology*. Springer, Berlín (2004). Una notable introducción técnica a la nanotecnología.

P.N. Prasad, *Nanophotonics*. Wiley-Interscience. Hoboken (2003). Una adecuada introducción a las propiedades y procesos ópticos en materiales nanoestructurados.

Supramolecular chemistry and self-assembly. Edición especial de *Science* (marzo de 2002). Este conjunto de artículos describe una investigación crucial acerca del traslapo entre la química supramolecular y las nanoestructuras autoensambladas; incluye estudios de métodos químicos para vincular bloques de nanoconstrucción destinados a generar estructuras de armazones.

Inorganic-organic nanocomposites. Edición especial de *Chemistry of Materials* (octubre de 2001). Esta colección de artículos describe nanocompósitos con extensas aplicaciones en fotónica, electrónica y sensores químicos.

J. Hu, T.W. Odom y C.M. Leiber, Chemistry and physics in one dimension; synthesis and propierties of nanowires and nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 435. Excelente revisión de temas de dimensionalidad controlada en nanomateriales, incluido el trabajo pionero sobre propiedades de transporte de nanotubos de carbono.

T. Masciangioli y W.-X. Zhang, Environmental technologies at the nanoscale, *Environ. Sci. Technol., A-Pages*, 2003, **37**, 102A. Breve análisis de los impactos futuros de la nanociencia en nuestro medio ambiente.

C.J. Murphy, Optical sensing with quantum dots, *Anal Chem.*, 2002, **74**, 520A. Bien construido estudio de las principales ventajas y limitaciones de usar QD para sensores ópticos.

EJERCICIOS

24.1 (a) Compare el área superficial de dos objetos esféricos: uno tiene un diámetro de 10 nm y el otro un diámetro de 1 000 nm. (b) Describa si esos dos objetos se consideran nanopartículas, usando la definición de nanomaterial basada en el tamaño. (c) Utilice una propiedad relacionada con el área superficial para describir lo que debe ser verdadero para alguno de esos objetos con el fin de que se le considere nanopartícula, usando la definición basada en el tamaño y las propiedades para un nanomaterial.

24.2 El confinamiento cuántico otorga propiedades únicas a los nanocristales semiconductores en comparación con un semiconductor. Para que esto suceda, cierta longitud característica que describe un electrón en un cristal y el tamaño del cristal deben ser similares. Describa una longitud característica para un electrón y cómo se vuelve comparable con el tamaño de partícula en el confinamiento cuántico.

24.3 Explique por qué los puntos cuánticos podrían ser superiores a los fluoróforos para aplicaciones de bioimagen.

24.4 Compare y contraste las energías de banda para un nanocristal QD y un semiconductor a granel.

24.5 (a) Explique la diferencia entre los métodos de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba para la fabricación de materiales. Sea específico y proporcione un ejemplo de cada uno. (b) Mencione una ventaja y una desventaja para cada método de síntesis.

24.6 (a) Dé una definición de microscopia de barrido por tunelaje que aclare lo que es y por qué se llama así. (b) Con un material de interés para usted, tome cualquier método de microscopia y describa cómo la usaría para caracterizar un aspecto importante de su material.

24.7 Distinga entre SEM y TEM. ¿Cuál es la principal diferencia entre preparación y detección de muestras?

24.8 (a) Describa los tres pasos básicos en la formación de nanopartículas a partir de una solución. (b) Explique por qué los dos últimos pasos deben ocurrir independientemente de lograr una distribución de tamaños uniforme. (c) ¿Cuáles son las moléculas estabilizadores utilizadas en la síntesis de nanopartículas?

24.9 Explique si las técnicas de fase de vapor o basadas en soluciones suelen llevar a: (a) distribuciones de tamaños mayores en la síntesis de nanopartículas, (b) partículas aglomeradas que están fuertemente enlazadas entre sí en los llamados aglomerados duros.

24.10 (a) Dibuje un diagrama esquemático de una nanopartícula de *core-shell*. (b) Describa en forma breve cómo las nanopartículas *core-shell* podrían prepararse al usar la técnica de fase de vapor o la basada en soluciones. (c) ¿Con qué propósito se usarían las nanopartículas *core-shell*?

24.11 (a) Analice la diferencia entre nucleación homogénea y heterogénea de la fase de vapor. (b) ¿Qué tipo de nucleación es preferible para el crecimiento de una película delgada en este proceso? (c) ¿Qué tipo de nucleación es preferible para el crecimiento de nanopartículas en este proceso?

24.12 Describa la diferencia entre un vapor físico y un vapor químico respecto al tipo y la estabilidad de las especies de vapor.

24.13 (a) Las superredes de puntos cuánticos ordenados (QDs) y un semiconductor sobrepuesto pueden considerarse arreglos QD *core-shell*. ¿Cuál es el propósito de las capas múltiples de construcción en los QD? (b) ¿Cuáles son las limitaciones en el orden y los tipos de semiconductores que pueden ponerse juntos?

24.14 En la figura 24.9 se muestra un micrógrafo TEM de una estructura artificial de $(PrMnO_3)_3(SrMnO_3)_2$ depositada epitaxialmente sobre $SrTiO_3$. (a) ¿Qué se quiere decir con "epitaxia"? (b) Describa si el diagrama ilustra que hay un orden atómico entre todas las capas (el contraste representa columnas de átomos). (c) El material creció capa por capa con un método de vapor físico. De las siguientes combinaciones de crecimiento, ¿cuáles se refieren a situaciones homoepitaxiales y cuáles a combinaciones heteroepitaxiales: $PrMnO_3$ o $SrTiO_3$; $PrMnO_3$ o $PrMnO_3$; $SrMnO_3$ o $PrMnO_3$?

24.15 (a) Dé dos ejemplos de aplicaciones de pozos cuánticos. (b) Describa por qué se usan los pozos cuánticos y si los materiales moleculares o los materiales de estado sólido tradicionales pueden exhibir propiedades similares. (c) ¿Cómo se hacen los pozos cuánticos?

24.16 (a) Use cualesquiera de las superredes de estado sólido descritas en el capítulo para explicar por qué el empleo de materiales nanoestructurados llevó a mejorar las propiedades?

24.17 (a) Use ejemplos de estructuras cristalinas artificialmente dispuestas en capas para explicar cómo las técnicas de nanotecnología permiten el crecimiento de los materiales descritos en el capítulo 23. (b) Utilice la figura 24.15 para describir cómo las técnicas de nanotecnología permiten el crecimiento de nuevos materiales que no pueden sintetizarse mediante las técnicas descritas en ese capítulo. Tenga en cuenta que sólo las estructuras a-c se conocen a granel.

24.18 (a) ¿Qué relevancia tiene el autoensamblaje para la fabricación de nanomateriales? (b) ¿Qué papel desempeñará en la nanotecnología?

24.19 Analice en forma breve las características comunes de los procesos de autoensamblaje.

24.20 Establezca la diferencia entre autoensamblaje estático y dinámico y dé un ejemplo de cada tipo.

24.21 ¿Cómo es una monocapa autoensamblada (SAM) que posee enlaces organotiol-oro en relación con la membrana celular dentro de nuestro organismo? Lleve a cabo un esbozo para hacer la comparación, defina el término *surfactante* y establezca la diferencia entre las regiones hidrofílica e hidrofóbica.

24.22 Defina el término morfosíntesis y dé un ejemplo de cómo puede usarse este enfoque para controlar la nanoarquitectura.

24.23 Dé un ejemplo de bionanomaterial y su aplicación en la nanotecnología.

24.24 (a) Defina la biomimética. (b) Describa la biomímica con respecto a cómo se usa la fosilización artificial para crear el papel de titania.

24.25 Describa por qué las propiedades mecánicas constituyen una medida clave de la calidad de materiales óseos artificiales. Use el ejemplo descrito en el texto para explicar cómo la química desempeña un papel importante en el mejoramiento de las propiedades del material bionanocompósito óseo.

24.26 (a) Describa las dos clases de nanocompósitos inorgánicos-orgánicos con base en sus tipos de enlace. (b) Dé un ejemplo de un nanocompósito en cada clase.

24.27 (a) Explique por qué el estado de dispersión de nanopartículas inorgánicas es importante en nanocompósitos inorgánicos-orgánicos. (b) Use el concepto de dispersiones de aceite y agua para explicar por qué las nanopartículas inorgánicas altamente dispersadas podrían ser difíciles de lograr en esos nanocompósitos.

PROBLEMAS

24.1 El método de síntesis descrito en el capítulo para generar puntos cuánticos CdSe implica el uso de compuestos más bien tóxicos. Consulte la bibliografía química para encontrar un ejemplo más reciente del empleo de sustancias menos tóxicas. Describa el paso de solvatación, el paso de nucleación y el paso de crecimiento en cada caso. Comente lo relacionado con las dispersiones de tamaños en cada caso. (Véanse los siguientes artículos como inicio: G.C. Lisensky y E.M. Boatman, *J. Chem. Educ.*, 2005, **82**, 1 360; W. William Yu y X.-G. Peng, *Angew. Chem., Int Ed. Engl.*, 2002, **41**, 2 368.)

24.2 La celda de Graetzel se ha descrito como una celda fotoelectroquímica. Describa cómo la celda fotoelectroquímica difiere de la celda fotovoltaica. Describa por qué la nanoestructura de TiO_2 es importante para un mejor desempeño. ¿Qué otro compuesto químico inorgánico desempeña un importante papel en la funcionalización de la celda de Graetzel? (Véase M. Graetzel, *Nature*, 2001, **414**, 338.)

24.3 Compare y contraste la deposición de capas atómicas (basada en interacciones químicas) y la deposición MBE (basada en interacciones físicas de haces atómicos) respecto al costo del sistema, la velocidad del proceso, las condiciones atmosféricas ambientales, las capacidades de monitoreo *in situ* y la habilidad para diseñar con precisión estructuras y superredes. Describa cuál se ha utilizado para producir más materiales, así como la calidad general de los materiales.

24.4 Uno de los desafíos clave de la nanotecnología es lograr dispositivos mecánicos que funcionen en la nanoescala, uno de los cuales es un trinquete browniano. Explique cómo se ha utilizado el mecanismo del trinquete browniano para clasificar el DNA. (Véase J.S. Bader, R.W. Hammond, S.A. Henck, M.W. Deem, G.A. McDermott, J.M. Bustillo *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1999, **96**, 13 165.)

24.5 Se ha sugerido la posibilidad de que los nanotubos de carbono se usen como cables en electrónica molecular. Describa los desafíos de usar nanotubos como cables en términos de conectar dos dispositivos electrónicos funcionales.

24.6 Muestre que el DNA plegado tiene una densidad de información (densidad de pares base) igual a 1 Tb cm^{-2}. IBM propuso un dispositivo de almacenamiento de datos de sondas de barrido llamado *Millipede*, en el cual un arreglo de puntas de una sonda de barrido lee y escribe marcas a nanoescala en un sustrato. ¿De qué necesita ser la huella (la marca más el espacio entre ella y una de sus vecinas) de una marca cuadrada para obtener una densidad de información de 1 Tb cm^{-2}? Explique el método propuesto para hacer tales marcas y leerlas.

24.7 Describa un ejemplo en el que una reacción química se haya llevado a cabo en una "batidora" de micelas inversas para producir nanopartículas. ¿Cuáles fueron la reacción, el volumen, el producto y el tamaño del producto? ¿Es posible controlar el tamaño del producto usando modificaciones simples al establecimiento básico? Si es así, ¿cómo?

24.8 Los nanotubos son ampliamente conocidos para el carbono. Encuentre un ejemplo de nanotubo inorgánico no basado en carbono y describa tanto su síntesis y propiedades en comparación con el correspondiente material a granel, como la estructura comparada con los nanotubos de carbono analizados en este capítulo.

25 Catálisis

Principios generales

25.1 El lenguaje de la catálisis

25.2 Catálisis homogénea y heterogénea

Catálisis homogénea

25.3 Hidrogenación de alquenos

25.4 Hidroformilación

25.5 Carbonilación del metanol: síntesis del ácido etanoico

25.6 Oxidación Wacker de alquenos

25.7 Metátesis de alquenos

25.8 Reacciones de formación de enlaces C—C catalizadas por paladio

25.9 Oxidaciones asimétricas

Catálisis heterogénea

25.10 Naturaleza de los catalizadores heterogéneos

25.11 Hidrogenación de alquenos

25.12 Síntesis de amoniaco

25.13 Oxidación del dióxido de azufre

25.14 Interconversión de compuestos aromáticos por las zeolitas

25.15 Síntesis de Fischer-Tropsch

25.16 Polimerización de alquenos

25.17 Electrocatálisis

25.18 Perspectivas en la catálisis heterogénea

Catálisis híbrida

25.19 Catálisis por enlazado

25.20 Sistemas bifásicos

LECTURAS ADICIONALES

EJERCICIOS

PROBLEMAS

En este capítulo se aplican los conceptos de la química organometálica, la química de coordinación y la química de materiales a la catálisis. Se pone énfasis no sólo en principios generales, tales como la naturaleza de los ciclos catalíticos en los que la especie o superficie catalítica se regenera en una reacción, sino también en el equilibrio delicado que existe entre las reacciones requeridas para que se lleve a cabo el ciclo catalítico. A lo largo del capítulo se verá que para que un proceso catalítico se lleve a cabo exitosamente, se deben cumplir numerosos requisitos: la reacción que se quiere catalizar ha de ser termodinámicamente favorable y suficientemente rápida cuando se cataliza; la catálisis debe tener una selectividad adecuada hacia el producto deseado y la vida del catalizador ha de ser suficientemente larga para que resulte económico. Después se estudiará el tema de las reacciones catalizadas de manera homogénea y se mostrará cómo se proponen los mecanismos de estas reacciones. En la parte final del capítulo se desarrolla un tema similar para la catálisis heterogénea y se verán las semejanzas entre las catálisis homogénea y heterogénea. Para ningún tipo de catálisis los mecanismos están establecidos de forma definitiva, por lo que aún hay grandes oportunidades para hacer nuevos descubrimientos.

Como bien se sabe desde los cursos de química general, un **catalizador** es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción sin que se consuma durante ésta. Los catalizadores son muy utilizados en la naturaleza, la industria y el laboratorio; se estima que contribuyen a la sexta parte del valor de las mercancías manufacturadas de los países industrializados. Como se muestra en la tabla 25.1, 15 de los 20 productos químicos sintéticos de mayor producción en Estados Unidos se producen directa o indirectamente por catálisis; por ejemplo, un paso clave en la producción del producto químico más importante, el ácido sulfúrico, es la oxidación catalítica del SO_2 a SO_3. El amoniaco, otro producto químico esencial para la industria y la agricultura, se produce por la reducción catalítica de N_2 con H_2. Los catalizadores inorgánicos también se utilizan en la generación de los productos químicos orgánicos importantes y productos del petróleo, como combustibles, productos petroquímicos y plásticos de polialquenos. Los catalizadores desempeñan un papel cada vez más importante en la búsqueda y logro de un medio más limpio, mediante su uso en la destrucción de contaminantes (como los utilizados en los convertidores catalíticos que se encuentran en el tubo de escape de gases de los vehículos) y mediante el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos subproductos. Las enzimas, un tipo de catalizadores bioquímicos muy complicados, se estudian en el capítulo 26.

Además de su importancia económica y su contribución a la calidad de vida, los catalizadores son interesantes por sí mismos: la sutil influencia que un catalizador tiene sobre los reactivos puede cambiar completamente el curso de una reacción. En los últimos años se ha progresado mucho en el entendimiento de los mecanismos de las reacciones catalíticas debido a la gran disponibilidad de moléculas marcadas isotópicamente, a los mejores métodos para determinar las rapideces de reacción, al avance de las técnicas espectroscópicas y de difracción y a mejores métodos para los cálculos de orbitales moleculares.

Principios generales

Una reacción catalizada es mucho más rápida que la misma reacción sin catalizar, debido a que el catalizador hace que la reacción se lleve a cabo por una ruta o camino diferente, con menor energía de activación. Algunas veces se utiliza el término *catalizador negativo* para referirse a las sustancias que retardan las reacciones, sin embargo, dicho término no se empleará en este texto debido a que tales sustancias son consideradas como **venenos del catalizador**, ya que bloquean una o más etapas elementales de una reacción catalítica.

Tabla 25.1 Los 20 productos químicos de mayor producción en Estados Unidos durante 2004 (producción en masa)

Posición	Producto químico	Proceso catalítico	Posición	Producto químico	Proceso catalítico
1	Ácido sulfúrico	Oxidación del SO_2, heterogénea	11	Urea	Precursor catalítico del NH_3
2	Etileno	Craqueo de hidrocarburos, heterogénea	12	Etilbenceno	Alquilación del benceno, homogéneo
3	Propileno	Craqueo de hidrocarburos, heterogénea	13	Estireno	Deshidrogenación del etilbenceno, heterogéneo
4	Cloro	Electrólisis, no catalítico	14	HCl	Precursores catalíticos
5	1,2-Dicloroetano	Etileno + Cl_2, heterogéneo	15	Óxido de etileno	Etileno + O_2, heterogéneo
6	Ácido fosfórico	No catalítico	16	Cumeno	Alquilación del benceno, heterogéneo
7	Amoniaco	$N_2 + H_2$, heterogéneo	17	Sulfato de amonio	Precursores catalíticos
8	Hidróxido de sodio	Electrólisis, no catalítico	18	Carbonato de sodio	No catalítico
9	Ácido nítrico	$NH_3 + O_2$, heterogéneo	19	Butadieno	Deshidrogenación del butano, heterogéneo
10	Nitrato de amonio	Precursores catalíticos	20	Dióxido de titanio	No catalítico

Fuente: "Facts and Figures for the Chemical Industry", *Chem. Eng. News*, 2005, 83, 67.

25.1 El lenguaje de la catálisis

Antes de que se estudien los mecanismos de las reacciones catalíticas, es necesario incluir parte de la terminología utilizada para describir la rapidez y el mecanismo de una reacción catalítica.

(a) Aspectos energéticos

Punto clave: Un catalizador aumenta las rapideces de los procesos porque proporciona nuevas rutas o caminos de reacción que tienen una menor energía libre de Gibbs de activación; a su vez, el perfil de la reacción no muestra ni picos muy altos ni valles muy pronunciados.

Un catalizador aumenta la rapidez de los procesos porque proporciona nuevas rutas o caminos de reacción que tienen menor energía libre de Gibbs de activación, $\Delta^{\ddagger}G$. Es importante que, cuando se estudian reacciones catalíticas, se centre la atención en el perfil de la energía libre de Gibbs y no sólo en el perfil de entalpía o energía, porque es probable que las nuevas etapas elementales del proceso catalizado tengan entropías de activación muy diferentes entre sí. El catalizador no afecta la energía libre de Gibbs de la reacción global, $\Delta_r G^{\ominus}$, porque G es una función de estado.[1] Esta diferencia se ilustra en la figura 25.1, en la que la energía libre de Gibbs de la reacción global es la misma en ambos perfiles energéticos. Por ello, las reacciones que son termodinámicamente desfavorables no se pueden convertir en favorables por la mera acción de un catalizador.

La figura 25.1 también muestra que el perfil de la energía libre de Gibbs de una reacción catalizada no tiene picos muy altos ni valles muy pronunciados. La nueva ruta de reacción creada por el catalizador modifica el mecanismo de la reacción y hace que el perfil de la energía libre de Gibbs cambie por completo en referencia al de la reacción no catalizada y presente un máximo de energía libre más bajo que la reacción no catalizada; sin embargo, un punto de común importancia entre ambos procesos es que en el ciclo no se presentan intermediarios catalíticos estables. De manera similar, en ambos procesos el producto debe formarse en una etapa que sea termodinámicamente favorable. Si, como lo muestra la línea azul en la figura 25.1, se forma un complejo estable con el catalizador, el resultado será que el producto de la reacción y el ciclo quedarán interrumpidos. Análogamente, las impurezas podrán suprimir la actividad catalítica al coordinarse fuertemente en sitios catalíticos activos y actuar como venenos del catalizador.

(b) Ciclos catalíticos

Punto clave: Un ciclo catalítico es una secuencia de reacciones en la que se consumen reactivos, se forman productos y se regenera la especie catalítica.

La catálisis se basa en un ciclo de reacciones en el que se consumen reactivos, se forman productos y se regenera la especie catalítica al final de cada ciclo. Un ejemplo simple de un ciclo catalítico en el que intervienen catalizadores homogéneos y heterogéneos es la isomerización del 3-hidroxipropeno (alcohol alílico ($CH_2{=}CHCH_2OH$)) a propanal (CH_3CH_2CHO), con el

[1] Eso significa que G sólo depende del estado final e inicial del sistema, mas no de la ruta entre ambos estados.

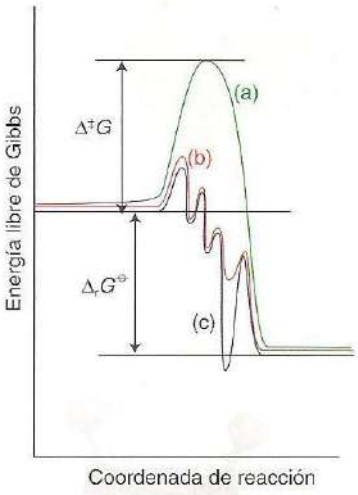


Figura 25.1 Representación esquemática de la energía de un ciclo catalítico. La reacción no catalizada: (a) tiene una $\Delta^{\ddagger}G$ más alta que cualquiera de las etapas de la reacción catalizada; (b) la energía libre de Gibbs de la reacción global, $\Delta_r G^{\ominus}$, es la misma para las rutas (a) y (b), y (c) la curva muestra el perfil de un mecanismo de reacción en el que existe un intermediario estable.

catalizador [$CoH(CO)_3$]. El primer paso es la coordinación del reactivo al catalizador, de modo que el complejo que se forma sufre una isomerización en la esfera de coordinación del catalizador. Finalmente, el producto se libera y el catalizador se regenera (figura 25.2). Como pasa con todos los mecanismos, este ciclo ha sido propuesto con base en información global como la que se resume en la figura 25.3. Muchos de los componentes que se muestran en esta última figura se estudian en el capítulo 20 en concordancia con la determinación de los mecanismos de las reacciones de sustitución, sin embargo, la elucidación de los mecanismos catalíticos se complica por la existencia de un equilibrio delicado entre varias reacciones, el cual impide que dichas reacciones se puedan estudiar por separado.

Dos aspectos de cualquier mecanismo propuesto que se deben analizar rigurosamente son la determinación de las leyes de rapidez y la elucidación de la estereoquímica. Si se postulan especies intermediarias, se necesitarán pruebas de que hayan sido detectadas por espectroscopia de IR y de resonancia magnética. Si se proponen etapas de transferencias de átomos específicos, los estudios con trazadores isotópicos podrán servir como prueba. La influencia de diversos ligantes y sustratos puede ser también informativa en algunas ocasiones. Aunque se han determinado los datos de rapidez y las leyes correspondientes para muchos ciclos catalíticos globales,

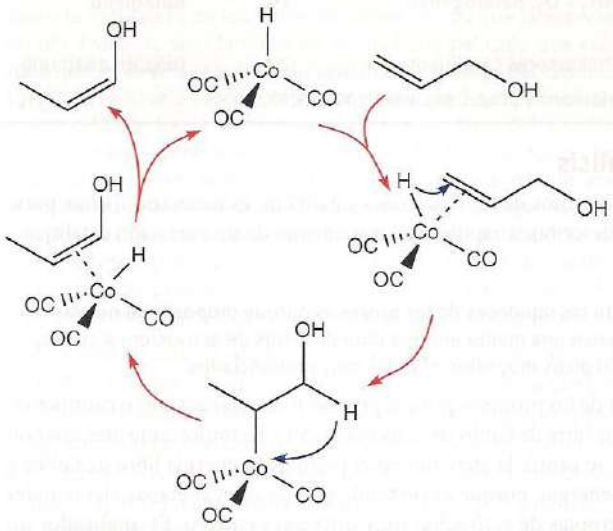


Figura 25.2 Ciclo catalítico para la isomerización del 2-propen-1-ol a propanal.

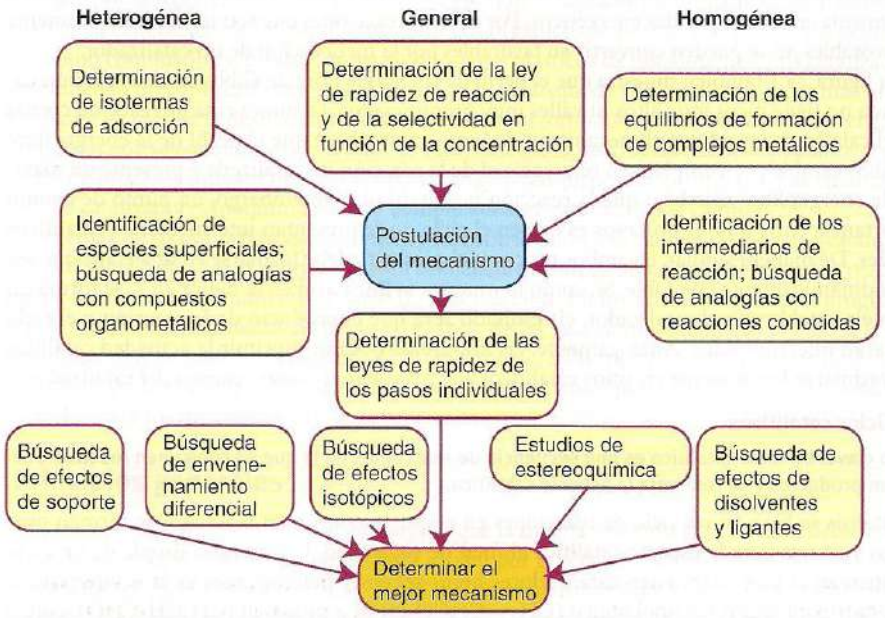


Figura 25.3 Determinación de mecanismos catalíticos.

también es necesario establecer las leyes de rapidez de los pasos individuales, para confiar de manera razonable en el mecanismo propuesto; no obstante, debido a las complicaciones experimentales, es raro que los ciclos catalíticos se estudien con mucho detalle.

(c) Eficiencia catalítica y tiempo de vida del catalizador

Puntos clave: Un catalizador muy activo (que hace que la reacción se produzca rápidamente incluso cuando está presente en concentraciones bajas) tiene una frecuencia de rotación catalítica alta. Para que un catalizador sea económicamente viable, debe sobrevivir durante múltiples ciclos catalíticos.

La **frecuencia de rotación catalítica**, N (formalmente llamada *número de ciclos*), suele utilizarse para expresar la eficiencia de un catalizador. Para la conversión de A en B catalizada por Q y con rapidez v,

$$A \xrightarrow{Q} B \quad v = \frac{d[B]}{dt} \tag{1}$$

y, como la rapidez de la reacción no catalizada es despreciable, la frecuencia de rotación catalítica es

$$N = \frac{v}{[Q]} \tag{2}$$

Un catalizador muy activo, es decir, aquel que hace que la reacción se produzca rápidamente incluso cuando se encuentra en una concentración baja, tiene una frecuencia de rotación catalítica alta.

En la catálisis heterogénea, la rapidez de reacción se expresa en términos de la rapidez de variación de la cantidad de producto (en lugar de la concentración) y la concentración del catalizador se sustituye por la cantidad presente. Determinar el número de sitios activos presentes en un catalizador heterogéneo resulta todo un reto; frecuentemente el denominador [Q] de la ecuación (2) se sustituye por el área de la superficie del catalizador.

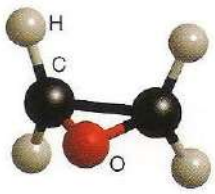
Para que un catalizador sea económicamente viable, debe sobrevivir durante un gran número de ciclos catalíticos; sin embargo, el catalizador puede ser destruido por reacciones laterales del ciclo catalítico principal o por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las sustancias iniciales (materia prima). Por ejemplo, muchos catalizadores utilizados en las reacciones de polimerización de alquenos son destruidos por el O_2, de manera que para la síntesis de polietileno y polipropileno se debe cuidar que la concentración de O_2 en el etileno y propileno iniciales no sea mayor que unas cuantas partes en mil millones.

Algunos catalizadores se pueden regenerar fácil y rápidamente; por ejemplo, los catalizadores metálicos soportados que se utilizan en las reacciones de *reformado* para convertir los hidrocarburos en gasolina de elevado octanaje llegan a recubrirse de carbono, porque la reacción catalítica va acompañada de una pequeña reacción de deshidrogenación. Las partículas metálicas dispuestas en el soporte se pueden limpiar mediante la interrupción periódica del proceso catalítico y la quema del carbono acumulado.

(d) Selectividad

Punto clave: Un catalizador selectivo produce una proporción alta del producto deseado con las mínimas cantidades de productos secundarios.

Un **catalizador selectivo** genera una proporción alta del producto deseado con las mínimas cantidades de productos secundarios. En la industria existen grandes incentivos económicos para el desarrollo de catalizadores selectivos. Por ejemplo, cuando se utiliza plata metálica como catalizador de la oxidación de etileno con oxígeno para dar óxido de etileno (**1**), la reacción va acompañada de la formación de CO_2 y H_2O, que aunque no son deseados, son los productos más favorecidos en lo termodinámico. Esta falta de selectividad hace que aumente el consumo de etileno, por lo cual los investigadores intentan constantemente diseñar catalizadores más selectivos para la síntesis del óxido de etileno. La selectividad sólo se puede ignorar en unas cuantas reacciones inorgánicas simples, en las que, en esencia, sólo hay un producto termodinámicamente favorecido, como en el caso de la formación de NH_3 a partir de H_2 y N_2.



1 Óxido de etileno

25.2 Catálisis homogénea y heterogénea

Puntos clave: Los catalizadores homogéneos están presentes en la misma fase que los reactivos, mientras que los catalizadores heterogéneos se hallan en una fase diferente de la de los reactivos, por lo que la separación de los productos del catalizador resulta trivial la mayoría de las veces.

Los catalizadores se clasifican como **homogéneos** si están presentes en la misma fase que los reactivos: esto implica que, por lo general, se encuentran presentes como solutos en una mezcla líquida de reacción. A su vez, los catalizadores serán **heterogéneos** si se hallan presentes en una fase distinta de la fase de los reactivos; muchas veces aparecen en forma de sólidos, mientras que los reactivos están en la fase líquida o gaseosa. En este capítulo se discutirán ambos tipos de catalizadores y se verá que tienen muchas similitudes.

Desde el punto de vista práctico, los catalizadores homogéneos resultan atractivos porque generalmente son más selectivos para la formación del producto deseado. En procesos industriales llevados a cabo en gran escala se prefiere utilizar catalizadores homogéneos para reacciones exotérmicas, debido a que es más fácil disipar el calor de una disolución que de un sólido, como sucede con los catalizadores heterogéneos. En principio, todas las moléculas de un catalizador homogéneo que está en solución son accesibles para los reactivos, lo cual conduce a actividades muy altas; además, los mecanismos de las catálisis homogéneas son más fáciles de estudiar con gran detalle que los de las catálisis heterogéneas, debido a que las especies en disolución son generalmente más fáciles de caracterizar que aquellas que están en una superficie y debido a que la interpretación de los datos de rapidez suele ser más fácil. La mayor desventaja de los catalizadores homogéneos es que requieren de una etapa de separación de los productos.

Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados en la industria y han tenido mayor trascendencia económica que los catalizadores homogéneos. Una característica muy atractiva de los catalizadores sólidos es que toleran muy bien un gran intervalo de temperaturas y, por lo tanto, de condiciones en las cuales se utilizan. Otra razón que explica su amplio uso es que no se necesitan pasos extra para separar el producto del catalizador, lo cual genera procesos más eficientes y menos contaminantes. Típicamente, los reactivos gaseosos o líquidos entran en un reactor tubular, pasan por una cama del catalizador y, finalmente, se colectan los productos al final del reactor. Este diseño tan simple también se aplica en los convertidores catalíticos utilizados en los automóviles para oxidar al CO e hidrocarburos y reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera (figura 25.4).

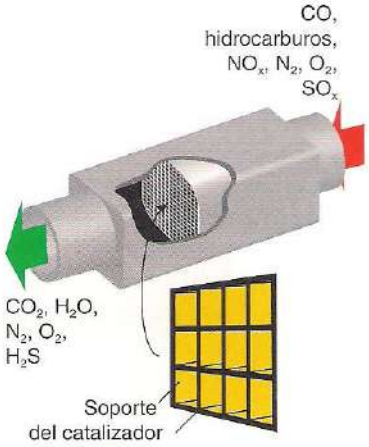


Figura 25.4 Un catalizador heterogéneo en acción. Este convertidor catalítico de automóvil oxida el CO y los hidrocarburos, a la vez que reduce los óxidos de nitrógeno y azufre. Las partículas del catalizador metálico están soportadas en una rejilla de cerámica con forma de panal.

Catálisis homogénea

En esta sección se describen algunas reacciones catalíticas homogéneas importantes basadas en compuestos organometálicos y sus complejos de coordinación. Aunque se estudiarán los mecanismos más aceptados, es importante recordar que, como sucede con la mayoría de los mecanismos propuestos, los mecanismos catalíticos están siempre sujetos a su refinamiento o modificación conforme se dispone de más información experimental.

En los capítulos 20 y 21 se describieron reacciones que ocurren en los centros metálicos de las moléculas: dichas reacciones constituyen el centro de los procesos catalíticos que se considerarán en este capítulo. En general, se necesitará recordar las reacciones de sustitución de ligantes (secciones 20.1-20.10 y 21.21), reacciones redox (secciones 20.11-20.13), reacciones de adición oxidativa y eliminación reductiva (sección 21.22), reacciones de inserción migratoria (sección 21.25), inserciones 1, 2 y de eliminación de hidruros β (sección 21.26). En combinación con las reacciones de ataque directo en los ligantes coordinados, todos estos tipos de reacciones (y algunas veces su reacción inversa) resultan suficientes para explicar la mayoría de los ciclos catalíticos homogéneos que se han propuesto para explicar las reacciones de transformación de moléculas orgánicas. Otro tipo de reacciones, que aún no han sido estudiadas totalmente, necesitarán indudablemente de otro tipo de etapas de reacción.

A continuación se verá que muchas reacciones elementales individuales se combinan y contribuyen para formar un ciclo catalítico. Los ejemplos siguientes ilustran el entendimiento actual que se tiene de algunos tipos de reacciones catalíticas importantes y permitirán discernir algunas maneras de cómo se puede alterar la actividad y la selectividad catalíticas. Como se ha dicho anteriormente, existe una mayor incertidumbre asociada con los mecanismos catalíticos que a otros tipos de mecanismos que implican reacciones más sencillas. Al contrario de lo que sucede en las reacciones sencillas, un proceso catalítico incluye frecuentemente muchos pasos sobre los que el experimentador tiene poco control; además, los intermediarios muy reactivos suelen estar presentes en concentraciones muy bajas como para poder ser detectados con métodos espectroscópicos. Por eso, cuando se estudia algún mecanismo catalítico, la mejor actitud consiste en aprender el patrón de transformaciones y apreciar sus implicaciones, pero estar siempre dispuesto a aceptar nuevos mecanismos que puedan ser propuestos en un futuro.

El ámbito de la catálisis homogénea comprende, entre otros, procesos de hidrogenación y oxidación. Es frecuente que los complejos de todos los átomos metálicos de un mismo grupo exhiban actividad catalítica en una reacción determinada; sin embargo, los complejos de los metales del grupo 4*d* suelen ser mejores catalizadores que sus congéneres más pesados y más ligeros. En algunos casos, esta diferencia puede asociarse con los compuestos organometálicos 4*d* que tienen mayor labilidad ante la sustitución que sus análogos de metales de los grupos 3*d* y 5*d*. Con frecuencia sucede que se necesita usar complejos de metales costosos debido a que tienen mejor desempeño que los complejos de los metales más baratos.

25.3 Hidrogenación de alquenos

Puntos clave: El catalizador de Wilkinson [$RhCl(PPh_3)_3$], y otros complejos relacionados se usan para la hidrogenación de una gran variedad de alquenos a presiones de hidrógeno iguales o menores a 1 atm; los ligantes quirales adecuados pueden conducir a hidrogenaciones enantioselectivas.

La adición del hidrógeno sobre un alqueno para formar el alcano correspondiente está favorecida termodinámicamente (por ejemplo, $\Delta_r G^\circ = -101$ kJ mol^{-1} para la conversión del etileno a etano); sin embargo, la rapidez de reacción es muy baja en condiciones ordinarias y en ausencia de un catalizador. Se conocen catalizadores homogéneos y heterogéneos que son eficaces en la hidrogenación de alquenos y se utilizan en áreas tan diversas como en la fabricación de margarina y de productos farmacéuticos y petroquímicos.

Uno de los sistemas catalíticos más estudiados es el del complejo de Rh(I), [$RhCl(PPh_3)_3$], que se llama **catalizador de Wilkinson**. Este valioso catalizador hidrogena una gran variedad de alquenos y alquinos a presiones de hidrógeno iguales o menores que 1 atm. El ciclo dominante en la hidrogenación de alquenos terminales por el catalizador de Wilkinson (figura 25.5) implica la adición oxidativa del H_2 al complejo de 16 electrones [$RhCl(PPh_3)_3$] (A) para formar el complejo de dihidruro (B) de 18 electrones. La disociación de los ligantes fosfina de (B) conduce a la formación del complejo (C) que tiene una esfera de coordinación insaturada y que formará un complejo con el alqueno (D). La transferencia de hidrógeno del átomo de Rh en (D) al alqueno coordinado produce el complejo transitorio de alquilo de 16 electrones (E). Este complejo coordina un ligante fosfino para producir (F), en el cual se presenta una migración de hidrógeno a carbono para dar como resultado una eliminación reductiva del alcano y la formación de (A), que inicia nuevamente el ciclo. Aunque no se muestra, también se conoce un ciclo paralelo pero más lento, en el cual el orden de la adición del H_2 y el alqueno es inverso. También se conoce otro ciclo en el que se forma el intermediario de 14 electrones [$RhCl(PPh_3)_2$]. Esta

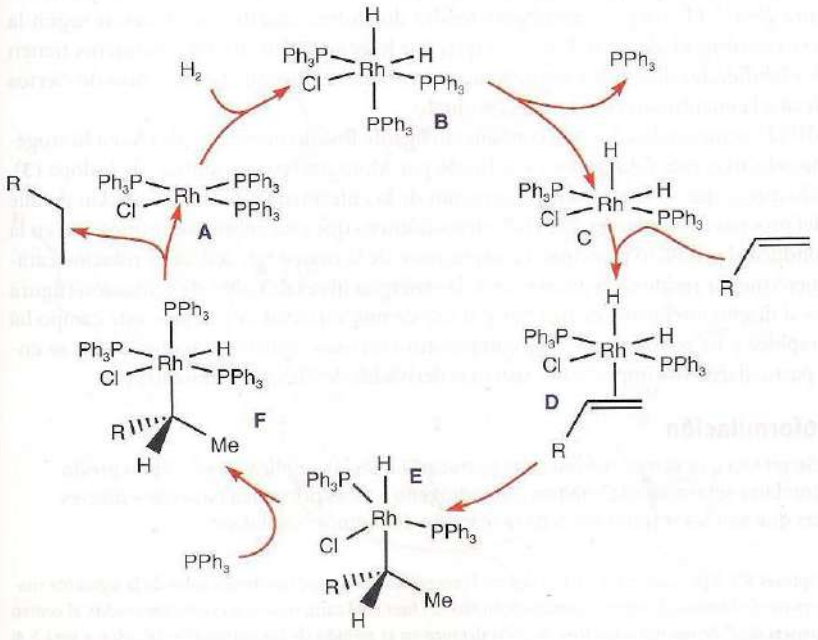


Figura 25.5 Ciclo catalítico para la hidrogenación de alquenos terminales mediante el catalizador de Wilkinson.

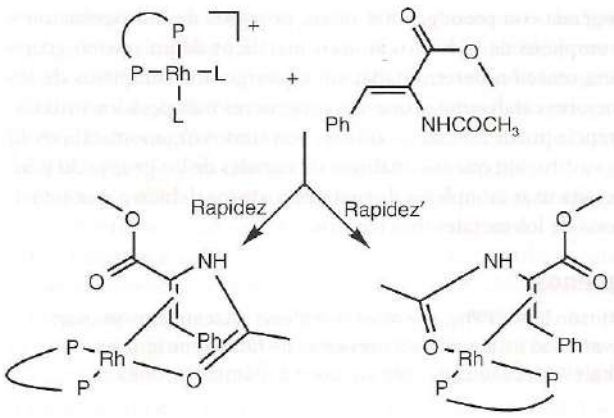
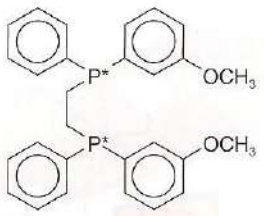
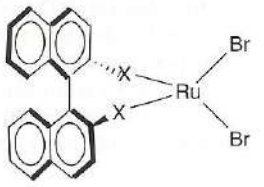


Figura 25.6 Complejos diastereoisoméricos que se pueden formar a partir de un complejo con ligantes fosfina quirales y un alqueno proquiral.



2 DiPAMP

3 L-Dopa



4 Ru(BiNAP)Br_2, X=PPh_2

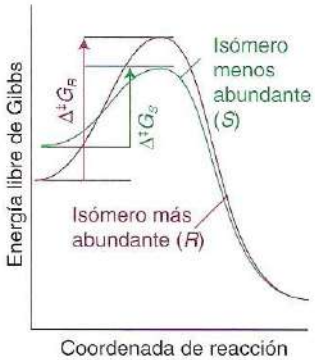


Figura 25.7 Control cinético de la estereoselectividad. Debe notarse que $\Delta^{\ddagger}G_S < \Delta^{\ddagger}G_R$, por lo que el isómero menos abundante reaccionará más rápido que el isómero más abundante.

especie se halla presente en muy baja concentración pero, como reacciona más rápido con el hidrógeno que el $[RhCl(PPh_3)_3]$, tiene una contribución significativa al ciclo catalítico. En este ciclo, el alcano se liberaría directamente de (E), y se regenera así el $[RhCl(PPh_3)_2]$, al que se adicionaría con rapidez H_2 para dar (C).

El catalizador de Wilkinson es muy sensible a la naturaleza del ligante fosfino y al alqueno que se usa como sustrato. Los complejos análogos con ligantes de alquilfosfina son inactivos, debido posiblemente a que están unidos más fuertemente al átomo metálico y no se disocian con facilidad. De forma similar, el alqueno debe tener un tamaño adecuado: el catalizador no puede hidrogenar a alquenos con gran impedimento estérico ni al pequeño etileno, probablemente porque los primeros no se pueden coordinar y el segundo forma un complejo tan fuerte que no puede continuar con las reacciones del ciclo. Estas observaciones destacan el mencionado aspecto de que un ciclo catalítico es una secuencia de reacciones delicadamente equilibradas entre sí, de manera que cualquier perturbación que trastorne su curso puede bloquear la catálisis o alterar el mecanismo.

El catalizador de Wilkinson se utiliza en síntesis orgánica y para obtener productos químicos muy puros a escala de laboratorio. A lo largo de los años, se han desarrollado otros catalizadores de Rh(I) con fosfinas quirales para aplicarlos en el campo de la **síntesis enantioselectiva** (reacciones que producen un producto quiral específico) y de esa forma obtener productos ópticamente activos. El alqueno que se desea hidrogenar debe ser **proquiral**, lo cual significa que debe tener una estructura que conduzca a una quiralidad *R* o *S* al formar el complejo con el metal (figura 25.6).[2] El complejo resultante tendrá dos formas diastereoisoméricas según la forma como se coordine el alqueno. Debido a que, por lo general, los diastereoisómeros tienen estabilidades y labilidades diferentes, existen casos favorables en los que la influencia de ciertos efectos conlleva a la enantioselectividad del producto.

El DiPAMP (**2**) es un catalizador que contiene un ligante fosfino quiral, empleado en hidrogenación enantioselectiva. Este catalizador es utilizado por Monsanto para la síntesis de L-dopa (**3**), un aminoácido quiral que se usa para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson. Un detalle interesante del proceso de síntesis es que el diastereoisómero que está en menor proporción en la disolución conduce al producto principal. La explicación de la mayor frecuencia de rotación catalítica del isómero menor reside en la diferencia de las energías libres de Gibbs de activación (figura 25.7). Gracias al diseño inteligente de ligantes y al uso de una variedad de metales, este campo ha crecido con rapidez y ha proveído muchos compuestos con usos clínicos, entre los cuales se encuentran los particularmente importantes sistemas derivados del BiNAP con Ru(II) (**4**).

25.4 Hidroformilación

Punto clave: Se piensa que el mecanismo de la hidrocarbonilación implica un equilibrio previo en el que se combina octacarbonildicobalto con hidrógeno a altas presiones para dar especies monometálicas que son las responsables de la reacción de hidrocarbonilación.

[2] Los descriptores *R* y *S* para un centro estereogénico (antes llamado quiral) se lleva a cabo de la siguiente manera: cuando se pone al elemento de menor número atómico (*Z*) fuera del campo de visión del observador, el centro será *R* si la secuencia de *Z* de los restantes tres átomos decrece en el sentido de las manecillas del reloj, y será *S* si el decremento de *Z* ocurre en sentido contrario al de las manecillas del reloj. En el caso de que existan átomos con igual número atómico se deberán utilizar reglas adicionales. Consúltense en cualquier libro universitario de química orgánica las Reglas de Cahn. Ingold y Prelog para la asignación *R/S* de centros estereogénicos.

En una **reacción de hidroformilación,** un alqueno, CO y H_2 reaccionan para formar un aldehído que contiene un átomo de carbono adicional que el alqueno original:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$$

El término *hidroformilación* deriva de la antigua idea de que el producto resultaba de la adición del metanal (formaldehído) al alqueno. Este nombre ha perdurado a pesar de que existen datos experimentales que indican que la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo diferente. Un nombre menos común pero más apropiado es el de **hidrocarbonilación**. Para catalizar este tipo de reacción se utilizan complejos de cobalto y rodio. Muchas veces, los aldehídos que se producen por hidroformilación se reducen a alcoholes que se usan como disolventes, plastificantes y en la síntesis de detergentes. La escala de producción es enorme y llega a ser de millones de toneladas por año.

El mecanismo general de la hidroformilación catalizada por el carbonilo de cobalto fue propuesto en 1961 por Heck y Breslow, en analogía con las más conocidas reacciones de química organometálica (figura 25.8). El mecanismo general que propusieron aún es utilizado en la actualidad, pero no se ha verificado en detalle. El mecanismo propuesto establece la existencia de un equilibrio previo en el que el octacarbonildicobalto se combina con hidrógeno a altas presiones para formar el conocido complejo de carbonilhidrurocobalto:

$$[Co_2(CO)_8] + H_2 \rightarrow 2\,[CoH(CO)_4]$$

En el mecanismo se propone que este compuesto pierde CO para producir el complejo $[CoH(CO)_3]$ (B), que tiene una esfera de coordinación insaturada:

$$[CoH(CO)_4] \rightarrow [CoH(CO)_3] + CO$$

Se piensa que el $[CoH(CO)_3]$ se coordina con el alqueno y produce (C), tal como se muestra en la figura 25.8, que sufre una reacción de inserción con el ligante hidruro coordinado y reincorpora a su esfera de coordinación al CO. En esta etapa, el producto es un alquilcomplejo normal (D). En presencia de CO y altas presiones, (D) sufre una inserción migratoria y se coordina a otro CO, con lo cual se forma el acilcomplejo (E), el cual ha sido observado por espectroscopia de IR en condiciones de reacción catalíticas. Se cree que la formación del producto se debe al ataque de H_2 (como se muestra en la figura 25.8) o del complejo $[CoH(CO)_4]$ fuertemente ácido sobre (E), para formar así un aldehído y $[CoH(CO)_4]$ o $[Co_2(CO)_8]$, respectivamente. Cualquiera de estos dos complejos regenerará el complejo coordinativamente insaturado $[CoH(CO)_3]$.

En la hidroformilación catalizada por cobalto también se forma una cantidad importante de aldehído ramificado. Este producto se podrá explicar si se propone un intermediario de 2-alquilcobalto que se forma cuando (C) reacciona para producir un isómero de (D), lo cual

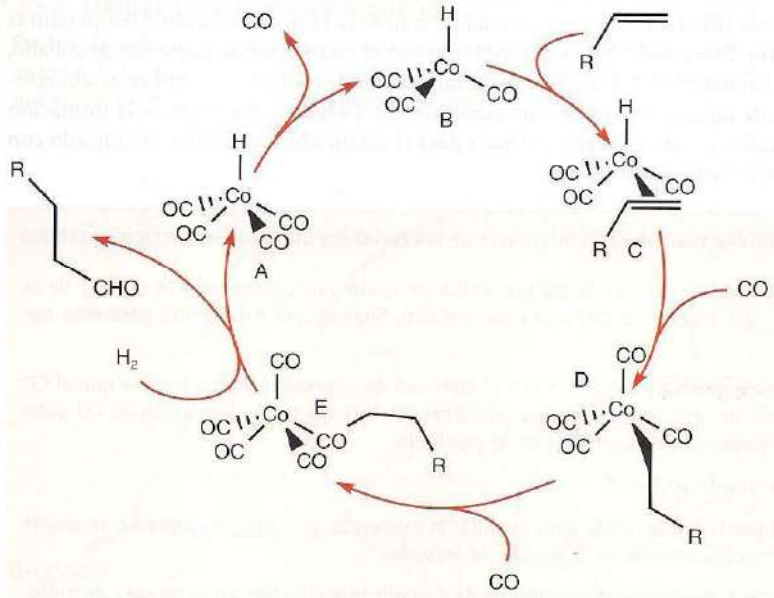


Figura 25.8 Ciclo catalítico de la hidroformilación de alquenos con el catalizador de carbonilo de cobalto.

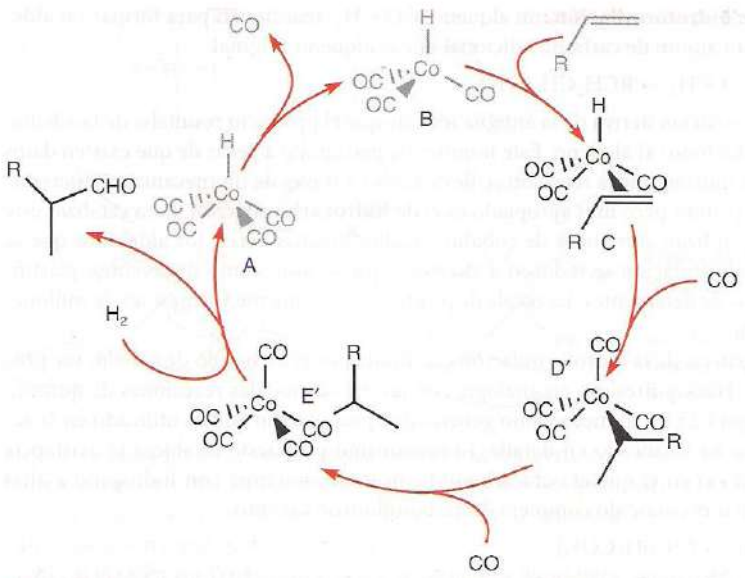
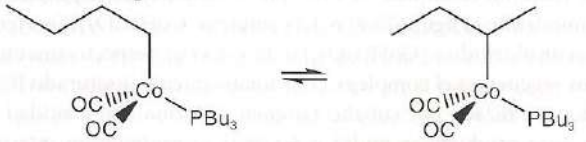


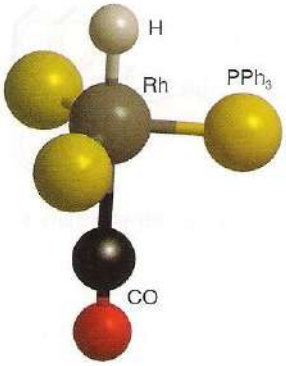
Figura 25.9 La formación de aldehídos ramificados en las reacciones de hidroformilación ocurre cuando el grupo alquilo no se enlaza por el carbono terminal.

conlleva a que, después de la hidrogenación, se constituya un aldehído ramificado, como se explica en la figura 25.9. Cuando se requiere que se forme el aldehído lineal, como es el caso de la síntesis de detergentes biodegradables, la isomerización puede ser evitada al adicionar una alquilfosfina a la mezcla de reacción. Una explicación plausible a esto implica que el reemplazo de CO por un ligante voluminoso hace que se desfavorezca la formación de complejos de 2-alquenos estéricamente impedidos:



Esta situación es otro ejemplo de la influencia de los ligantes auxiliares en catálisis.

Otro precursor catalítico efectivo para la hidroformilación es el $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ (**5**), que pierde un ligante fosfino para formar el complejo de 16 electrones que tiene una esfera de coordinación insaturada $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$, el cual promueve la hidroformilación a temperaturas moderadas y 1 atm. Este comportamiento contrasta con el catalizador de carbonilo de cobalto, que generalmente requiere 150° C y 250 atm. El catalizador de rodio es muy útil en el laboratorio ya que se puede utilizar en condiciones convenientes. Debido a que favorece la formación de aldehídos lineales, es una gran competencia para el catalizador de cobalto modificado con fosfina que se emplea en la industria.



5 $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$

Ejemplo 25.1 Interpretación de la influencia de las variables químicas en un ciclo catalítico

Si se aumenta la presión parcial de CO por arriba de cierto valor, disminuirá la rapidez de la hidroformilación del 1-penteno catalizada por cobalto. Sugiera una explicación para esta observación.

Respuesta El decremento de la rapidez con el aumento de la presión parcial sugiere que el CO evita la formación de una de las especies catalíticas. Un incremento en la presión de CO debe disminuir la concentración de $CoH(CO)_3$ en el equilibrio

$$[CoH(CO)_4] \rightleftharpoons [CoH(CO)_3] + CO$$

Este tipo de evidencia fue utilizada para postular la existencia de $[CoH(CO)_3]$, que no se puede detectar espectroscópicamente en la mezcla de reacción.

Autoevaluación 25.1 Prediga el efecto que tendría añadir trifenilfosfina en la rapidez de hidroformilación catalizada por $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$.

25.5 Carbonilación de metanol: síntesis del ácido etanoico

Punto clave: Los complejos de rodio e iridio son altamente selectivos y activos en la carbonilación de metanol para formar ácido acético.

El proceso que lleva menor tiempo para la síntesis de ácido etanoico (acético) es a partir de la acción anaeróbica de bacterias en una disolución acuosa de etanol, con lo cual se produce vinagre; sin embargo, este proceso no resulta económico para obtener a nivel industrial ácido etanoico concentrado. Un proceso comercial que ha sido muy aceptado está basado en la carbonilación del metanol.

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Esta reacción puede catalizarse por los tres miembros del grupo 9 (Co, Rh, Ir). Originalmente se utilizaba un complejo de cobalto, pero luego se prefirió usar un catalizador de rodio diseñado en Monsanto, porque permite llevar a cabo el proceso a menores presiones, lo que disminuye el costo. Como resultado, el **proceso Monsanto**, basado en rodio, es utilizado en todo el mundo. Subsecuentemente, la compañía petrolera *British Petroleum* desarrolló el **proceso Cativa**, en el que se utiliza un catalizador de iridio. Ambos procesos son muy selectivos y generan ácido etanoico con suficiente pureza para el consumo humano.

Los procesos Monsanto y Cativa emplean esencialmente la misma secuencia de reacciones, por lo que el ciclo basado en rodio que se describe a continuación es representativo de las características principales del proceso catalizado por iridio (figura 25.10). En las condiciones utilizadas, los iones I^- que están presentes reaccionan con metanol para formar yodometano en una concentración apreciable durante el primer paso de la reacción. Empezando con el complejo tetracoordinado de 16 electrones $[RhI_2(CO)_2]^-$ (A), el primer paso del ciclo catalítico es una adición oxidativa del yodometano para producir un complejo hexacoordinado de 18 electrones $[(H_3C)RhI_3(CO)_2]^-$ (B). A este paso le sigue la migración del metilo, generándose el complejo de acilo de 16 electrones (C). La coordinación de CO a (C) regenera un complejo de 18 electrones (D), que sufre una eliminación reductiva de yoduro de acetilo y se regenera así el $[RhI_2(CO)_2]^-$. El yoduro de acetilo se hidroliza en agua y forma ácido acético, regenerado el HI. En las condiciones de operación usuales, el paso determinante de la rapidez del ciclo catalizado con rodio es la adición oxidativa del yodometano, mientras que en el ciclo catalizado con iridio es en el que sucede la migración del metilo. Dos características importantes del ciclo del iridio son que la migración del metilo se favorece por la formación de un intermediario neutro y que la existencia de aceptores de yoduros facilita la sustitución de un ligante yoduro por CO en el complejo de Ir análogo a (B).

25.6 Oxidación Wacker de alquenos

Puntos clave: El proceso Wacker es utilizado para producir acetaldehído a partir de etileno y oxígeno. El sistema más exitoso emplea un catalizador de paladio para oxidar al alqueno, mientras que el paladio se oxida con un catalizador secundario de cobre.

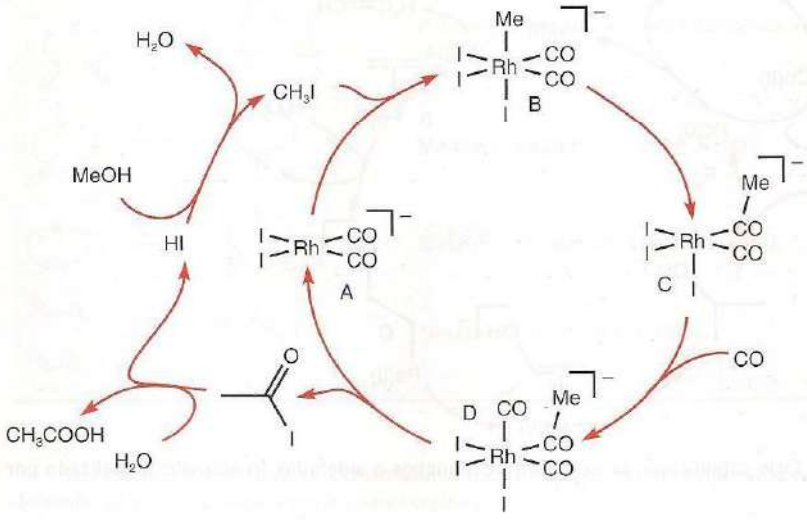


Figura 25.10 Ciclo catalítico para la formación de ácido etanoico (acético) con un catalizador de rodio. El paso determinante de la rapidez del ciclo es en el que se lleva a cabo la adición oxidativa (A → B).

El **proceso Wacker** se usa principalmente para producir etanal (acetaldehído) a partir de etileno y oxígeno:

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad \Delta_r G^{\ominus} = -197 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La invención de este proceso en el *Wacker Consortium für Elektrochemische Industrie* a finales de la década de los cincuenta del siglo pasado marcó el comienzo de la producción de productos químicos, con base en el petróleo como materia prima. Aunque este proceso ya no es muy utilizado en la industria, constituye un ejemplo digno de mencionarse debido a algunos aspectos mecanísticos interesantes.

Se sabe que la oxidación del etileno se lleva a cabo con una sal de paladio(II):

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd(0) + 2\,HCl$$

Aunque se desconoce la naturaleza exacta de las especies de Pd(0), es probable que se encuentre como una mezcla de compuestos. La oxidación lenta del Pd(0) a Pd(II) llevada a cabo por el oxígeno es catalizada por la adición de Cu(II), que se reduce a Cu(I) y regresa de nuevo a Cu(II):

$$Pd(0) + 2\,[CuCl_4]^{2-} \rightarrow Pd^{2+} + 2\,[CuCl_2]^{-} + 4\,Cl^{-}$$

$$2\,[CuCl_2]^{-} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2\,H^{+} + 4\,Cl^{-} \rightarrow 2\,[CuCl_4]^{2-} + H_2O$$

En la figura 25.11 se muestra el ciclo catalítico global. Estudios detallados de la estereoquímica de sistemas relacionados indican que la hidratación del complejo formado entre el alqueno y el Pd(II) (B) se produce por ataque del H_2O de la solución al etileno coordinado, en vez de tratarse de una inserción de OH coordinado. La hidratación para formar (C) va seguida de dos pasos en los que se isomeriza el alcohol coordinado: primero se produce la eliminación de un hidrógeno β y se forma (D) y luego ocurre una migración de un hidruro que da lugar a (E). Debido a la eliminación del etanal y del ion H^+ se genera Pd(0), que luego se oxida nuevamente a Pd(II) gracias al ciclo de oxidación aerobio catalizado por cobre(II).

Una observación importante que hace valioso al mecanismo es que, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de D_2O, el producto final no contiene deuterio. Esto sugiere que el intermediario (D) vive muy poco tiempo y por eso no se puede llevar a cabo el intercambio Pd—H por Pd—D, o que el intermediario (C) se traspone directamente en (E).

Los ligantes alqueno coordinados al Pt(II) también son susceptibles de ataque nucleofílico, pero sólo con paladio se obtiene un sistema catalítico eficiente. Al parecer, la razón principal es la gran labilidad de los complejos 4*d* de Pd(II) en comparación con sus homólogos 5*d* de Pt(II). Además, el potencial de oxidación de Pd(0) a Pd(II) está más favorecido que el del correspondiente par redox del platino.

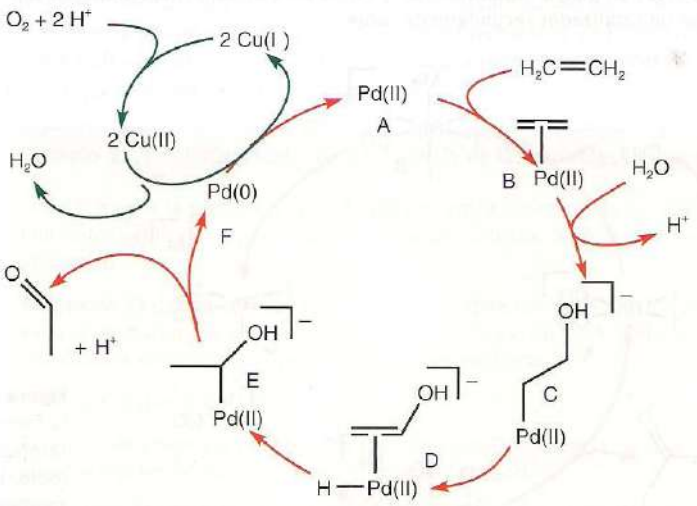
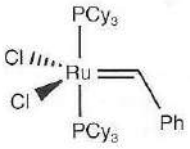


Figura 25.11 Ciclo catalítico de la oxidación de alquenos a aldehídos (o alcanales) catalizado por paladio.

25.7 Metátesis de alquenos

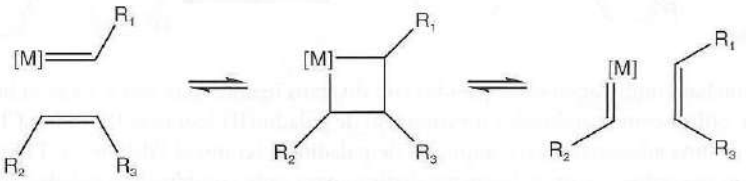
Puntos clave: Las reacciones de metátesis de alquenos son catalizadas por complejos organometálicos homogéneos que permiten tener un control considerable en la distribución de los productos; un paso clave en el mecanismo de reacción es la disociación de un ligante de un centro metálico para permitir que se coordine un alqueno.

La **metátesis de alquenos**, es decir, la redistribución de los enlaces dobles entre carbonos, fue reportada por primera vez en la década de los cincuenta del siglo pasado. En estudios previos se habían utilizado mezclas de reactivos no muy bien definidas, como WCl_6/Bu_4Sn y MoO_3/SiO_2, para llevar a cabo varios tipos diferentes de reacciones de metátesis (tabla 25.2). En años más recientes se incluyó un número considerable de nuevos catalizadores, entre los cuales destaca el bien definido compuesto de alquilideno (**6**), desarrollado por Grubbs en 1992, el cual se conoce actualmente como **catalizador de Grubbs**.[3]

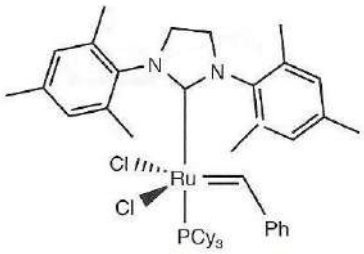


6

En un principio se creía que las reacciones de metátesis de alquenos ocurrían gracias a la formación de un metalociclobutano:

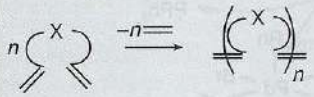
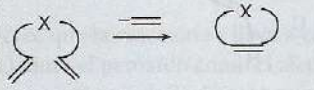
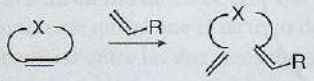
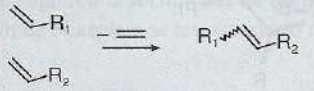


Ahora se sabe que, al menos en el caso del catalizador de Grubbs, la disociación de la fosfina del átomo metálico es crucial para permitir la coordinación de la molécula del alqueno previo a la formación del metalociclobutano. La elucidación de este mecanismo condujo a Grubbs a reemplazar uno de los ligantes fosfino por un ligante carbeno *N*-heterocíclico (NHC). Según su razonamiento, Grubbs esperaba que el acrecentado carácter donador σ y el menor carácter π-aceptor del ligante NHC promovería la disociación del ligante fosfino y estabilizaría al complejo formado con el alqueno. En un éxito de diseño racional, el llamado **catalizador de Grubbs de segunda generación** (7) probó ser más activo que el complejo difosfínico original. Dicho catalizador es activo en presencia de un gran número de grupos funcionales distintos y puede ser utilizado en muchos disolventes distintos; además, es un producto comercial que ha sido utilizado ampliamente, incluido en la síntesis de productos naturales.



7

Tabla 25.2 Diferentes tipos de reacciones de metátesis

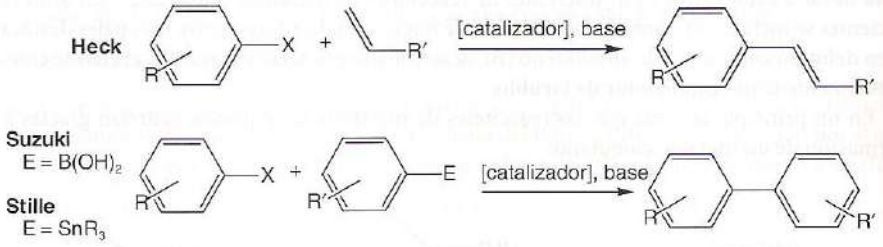
	Polimerización por metátesis con apertura del anillo (ROMP)
	Polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET)
	Metátesis de cierre del anillo (RCM)
	Metátesis de apertura del anillo (ROM)
	Metátesis cruzada (CM o XMET)

[3] Yves Chauvin, Robert Grubbs y Richard Schrock compartieron en 2005 el Premio Nobel de Química por el desarrollo del método de metátesis en la química orgánica.

25.8 Reacciones de formación de enlaces C—C catalizadas por paladio

Puntos clave: Se conoce un gran número de reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, las cuales proceden mediante la adición oxidativa de los reactivos al centro metálico, seguido por la eliminación reductiva de dos fragmentos.

Se conocen un gran número de reacciones de formación de enlaces carbono-carbono (reacciones de acoplamiento o de condensación). Entre ellas se encuentran el acoplamiento de un reactivo de Grignard con un halogenuro de arilo, así como las reacciones de acoplamiento de Heck, Stille y Suzuki.



Existen muchas combinaciones de paladio con diversos ligantes que son activas, si bien por lo general se utiliza como catalizador un complejo de paladio(II) (como el $Pd(PPh_3)_2Cl_2$) en presencia de fosfina adicional o un compuesto de paladio(0) (como el $Pd(PPh_3)_4$). El mecanismo de reacción es confuso (y probablemente distinto para cada combinación paladio/ligante/sustrato), pero es claro que todas estas reacciones siguen la misma secuencia general. La figura 25.12 muestra un ciclo catalítico idealizado para el acoplamiento de un grupo etenilo con un halogenuro de arilo. El ciclo comienza con la adición oxidativa de un enlace aril-halógeno a un complejo insaturado de Pd(0) (A), con lo cual se forman la especie de Pd(II) (B). Al coordinarse un alqueno se obtiene (C); una inserción 1,2 conduce al complejo de alquilo (D) que puede desprotonarse con la pérdida de un halogenuro, al mismo tiempo que da lugar al complejo formado por el producto orgánico coordinado al átomo de paladio (E).

En otras reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, como las de un reactivo de Grignard con un halogenuro de arilo, la adición oxidativa inicial ocurre como se muestra en la figura 25.12. Se cree que el segundo grupo orgánico se introduce con el reactivo de Grignard, comportándose como un grupo nucleofílico R^- y desplazando el halogenuro del centro metá-

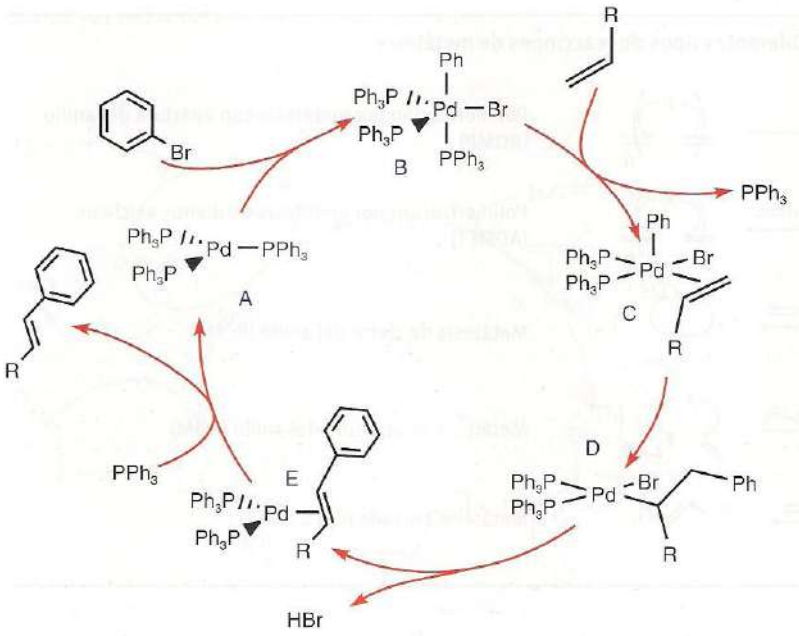
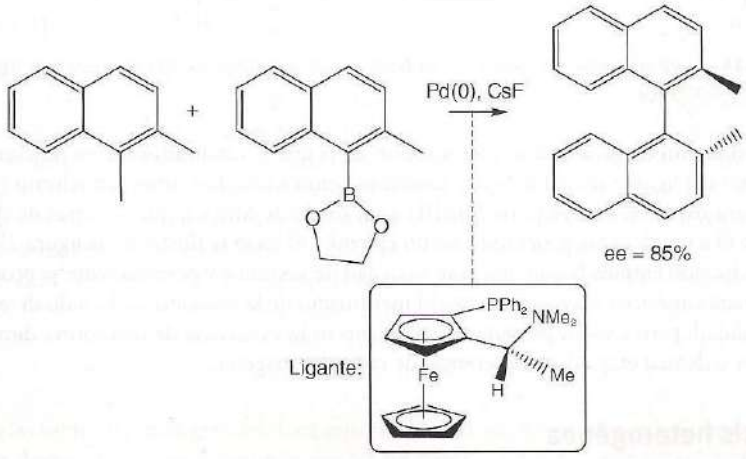


Figura 25.12 Ciclo catalítico idealizado para el acomplamiento de un etileno sustituido a un halogenuro de arilo en la reacción de Heck.

lico en (B) para dar dos fragmentos orgánicos que quedan coordinados al átomo de paladio, como se indica en la figura 25.13. Estos dos fragmentos adyacentes pueden acoplarse y eliminarse reductivamente para regenerar las especies iniciales de Pd(0), (A).

En todas las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, es necesario que los dos fragmentos que se acoplan estén en *cis* entre ellos cuando están coordinados al centro metálico antes de que ocurra la inserción o eliminación reductiva. Este requisito ha llevado al uso de difosfinas quelantes como dppe (**8**) y derivados del ferroceno (**9**). Las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio pueden utilizarse con fragmentos sustituidos con una gran diversidad de grupos y también es posible con ellas llevar a cabo reacciones asimétricas si se cuenta con los sustratos y ligantes quirales apropiados. La reacción

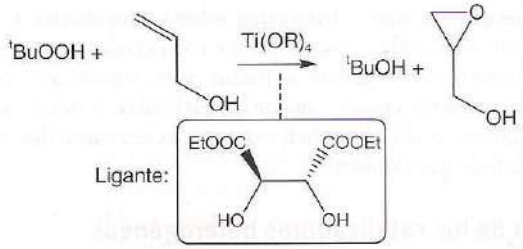


fue el primer ejemplo publicado de la **reacción asimétrica de Suzuki**, con el ligante mostrado.

25.9 Oxidaciones asimétricas

Punto clave: El uso de ligantes quirales apropiados con catalizadores de los metales *d* se puede utilizar para inducir quiralidad a los productos de oxidación de sustratos orgánicos.

Además de catalizar reacciones, los complejos de los metales *d* son activos en oxidaciones. Por ejemplo, en la **epoxidación de Sharpless**, el 3-hidroxipropeno (alcohol alílico) o algún derivado, se oxida con *ter*-butilhidroperóxido, en presencia de un catalizador de Ti con tartrato de dietilo como ligante quiral, para producir un epóxido:



Se cree que la reacción se lleva a cabo mediante la formación de un estado de transición en el cual tanto el peróxido como el alcohol alílico están coordinados a través de sus átomos de oxígeno a un átomo de Ti. Se sabe que cada átomo de Ti tiene un tartrato de etilo coordinado y que el ambiente quiral que el tartrato de dietilo impone alrededor del átomo de Ti es suficiente para diferenciar entre las dos caras proquirales del alcohol alílico. Existen evidencias experimentales que sugieren la formación de un intermediario dimérico (**10**). Para las reacciones de epoxidación de Sharpless se ha reportado un exceso enantiomérico de más del 98%.[4]

[4] Un exceso enantiomérico (ee) se define como el rendimiento porcentual del producto enantiomérico formado en mayor cantidad, menos el rendimiento porcentual del producto enantiomérico formado en menor cantidad. Por ejemplo, en una reacción en la que se produce 51% de un enantiómero y 49% del otro, se tiene un exceso enantiómerico de 2%, mientras que una reacción en la que se produce 99% de un enantiómero y 1% del otro tendrá un ee del 98%.

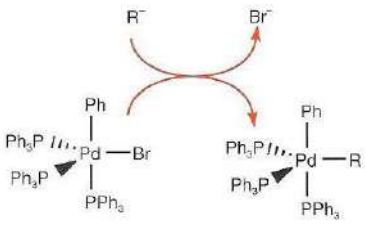
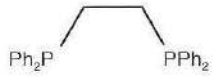
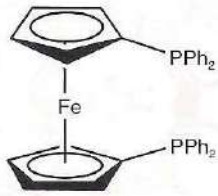


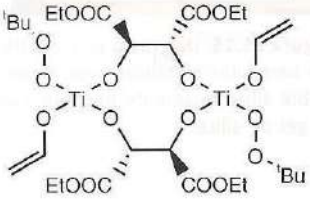
Figura 25.13 El intercambio de un halogenuro por un fragmento orgánico en el centro de Pd puede ser idealizado como un desplazamiento nucleofílico.



8 dppe



9



10

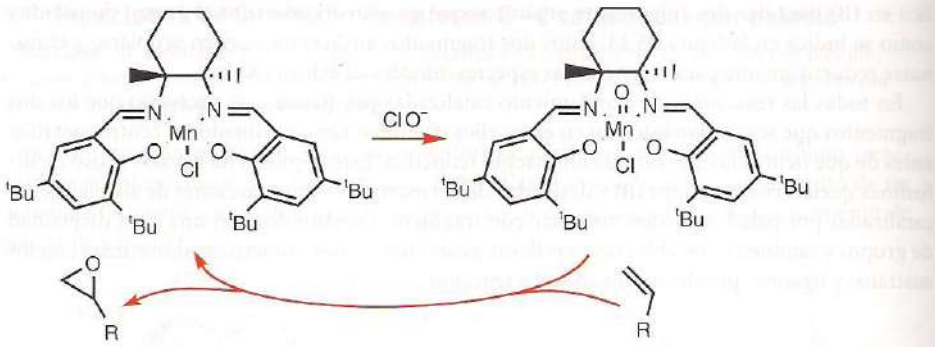


Figura 25.14 La epoxidación de Jacobsen se basa en un complejo de manganeso con ligantes tipo *salen* y clorato(I).

Una **oxidación de Jacobsen** es una reacción en la que el catalizador forma un complejo de manganesio del ligante donador N_2,O_2 conocido como *salen*. Los iones hipoclorito (ClO^-) se utilizan para oxidar el complejo de Mn(III) a un óxido de Mn(V), que es capaz de donar sus átomos de O a un alqueno, generando así un epóxido. El ciclo se ilustra en la figura 25.14. Esta oxidación ha sido empleada con una gran variedad de sustratos y generalmente se produce con excesos enantioméricos mayores al 95%. El mecanismo de la reacción no ha sido determinado en su totalidad, pero existen propuestas que plantean la existencia de una forma dimérica del catalizador o de una etapa de transferencia de radicales oxígeno.

Catálisis heterogénea

Una gran cantidad de procesos industriales son facilitados gracias a la catálisis heterogénea. Los catalizadores heterogéneos más útiles son materiales con una gran área superficial que operan a presiones iguales o mayores a 1 atm y pueden contener varias fases diferentes. En algunos casos, el material de gran área superficial es lo que sirve como catalizador. Dichos catalizadores se conocen como **catalizadores uniformes**, como por ejemplo el catalizador de zeolita ZSM-5, que contiene canales a través de los cuales se difunden las moléculas reaccionantes. Frecuentemente se utilizan también los **catalizadores multifásicos**, que consisten en un material con gran área superficial que sirve como un soporte en el cual se deposita un catalizador activo (figura 25.15). Los catalizadores heterogéneos se clasifican en dos categorías generales, en términos de la localización de las superficies activas. Muchos catalizadores heterogéneos son sólidos divididos finamente, en los que los sitios activos están sobre las superficies de las partículas; otros, particularmente la familia de zeolitas microporosas y materiales mesoporosos, tienen estructuras con poros en donde los sitios activos se hallan en las superficies internas —como poros y cavidades— que se encuentran en cada una de las partículas. Antes de analizar ejemplos que ilustren los usos de algunos catalizadores heterogéneos, es necesario describir algunas características mecanísticas únicas que exhiben.

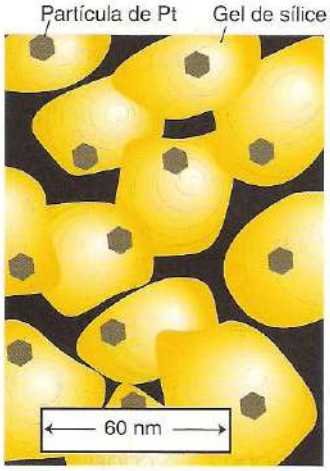


Figura 25.15 Diagrama esquemático de partículas metálicas soportadas sobre sílice finamente dividida, como el gel de sílice.

25.10 Naturaleza de los catalizadores heterogéneos

Existen muchas coincidencias entre las etapas de reacción individuales de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, pero se deben considerar otros puntos adicionales.

(a) Área superficial y porosidad

Punto clave: Los catalizadores heterogéneos son materiales que tienen una gran área superficial y que pueden estar en forma de sustratos en polvo o como pequeñas partículas con poros internos accesibles.

Un sólido denso no se puede utilizar como catalizador, debido a que su área superficial es muy pequeña; por ello, la alúmina α, un material denso con un área superficial específica pequeña, no se utiliza tan frecuentemente como soporte de catalizadores como la alúmina γ, un sólido microcristalino que puede ser preparado con un tamaño de partícula pequeño para tener una gran área superficial específica (el área superficial dividida entre la masa de la muestra). Esta gran área superficial resulta gracias a las abundantes partículas pequeñas que se encuentran

conectadas entre sí, como se muestra en la figura 25.15, de manera que un gramo de un soporte típico de catalizador tiene un área superficial de aproximadamente a la que equivale a la superficie que ocupa una cancha de tenis. De forma semejante, el cuarzo policristalino no se usa como un catalizador de soporte, mientras que otras variedades de SiO_2 que tienen mayor área superficial específica, como los geles de sílice, son muy utilizadas. En un catalizador heterogéneo típico, la superficie del sustrato se cubre con sitios activos o partículas, como metales u óxidos metálicos, con lo cual se obtiene una gran cantidad de sitios activos.

Tanto la alúmina γ como los geles de sílice son materiales metaestables, pero en condiciones ordinarias no sufren transiciones hacia fases más estables (alúmina α y cuarzo, respectivamente). La preparación de alúmina γ implica la deshidratación del óxido-hidróxido de aluminio:

$$2\ AlO(OH) \xrightarrow{\Delta} \gamma\text{-}Al_2O_3 + H_2O$$

De manera similar, el gel de sílice se prepara mediante la acidificación de silicatos para producir $Si(OH)_4$, que forma rápidamente gel de sílice hidratado del que gran parte del agua adsorbida se puede eliminar al calentarlo suavemente. Cuando se observa con un microscopio electrónico, las texturas del gel de sílice y de la alúmina tienen el aspecto de un lecho rugoso de grava con espacios vacíos dispuestos irregularmente entre las partículas interconectadas (como se muestra en la figura 25.15). Otros materiales con gran área superficial que se utilizan como soporte en la catálisis heterogénea incluyen el TiO_2, Cr_2O_3, ZnO, MgO y el carbono.

Las zeolitas (sección 23.13) son ejemplos de catalizadores uniformes. Se preparan en forma de cristales muy finos que contienen grandes canales y jaulas regulares definidos por la estructura cristalina (figura 25.16 y véase también el capítulo 23). La abertura de los canales varía entre las distintas formas cristalinas de la zeolita, pero típicamente se encuentran entre 0.3 y 2 mm. La zeolita absorbe las moléculas que son suficientemente pequeñas para entrar por los canales y excluye las moléculas más grandes. Esta selectividad, en combinación con los sitios catalíticos que están dentro de las jaulas, permite ejercer un control sobre las reacciones catalíticas que no se puede conseguir ni con el gel de sílice ni con la alúmina γ. La síntesis de nuevos tipos de zeolitas y de otros sólidos semejantes que tengan selectividad ante la forma de las moléculas, así como la inclusión de posiciones catalíticas en ellos constituye actualmente un campo de investigación muy vigoroso (sección 23.13).

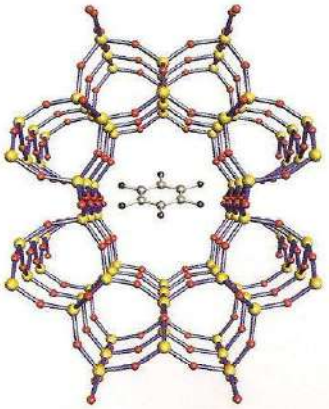


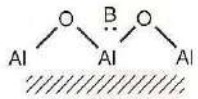
Figura 25.16 Perspectiva de los canales de la zeolita theta-1 con una molécula de benceno absorbida en el mayor de los canales. (Basado en A. Dyer, *An introduction to molecular sieves*. Wiley, Chichester [1998].)

(b) Posiciones superficiales ácidas y básicas

Punto clave: Los ácidos y bases superficiales son muy activos en las reacciones catalíticas como la deshidratación de alcoholes y la isomerización de alquenos.

Cuando se expone a la humedad atmosférica, la superficie de la alúmina γ se recubre con moléculas de agua adsorbida. La deshidratación al calentar entre 100 y 150° C conduce a la desorción del agua, si bien quedan grupos OH en la superficie, que actúan como ácidos de Brønsted:

A temperaturas aún más altas, los grupos OH adyacentes se condensan para liberar más H_2O y generan posiciones de Al^{3+} expuestas que actúan como ácidos de Lewis y posiciones O^{2-} que actúan como bases de Lewis (**11**). La rigidez de la superficie permite la coexistencia de estas posiciones con ácidos y bases de Lewis que, de otra forma, se combinarían inmediatamente para formar complejos ácido-base de Lewis. Estos ácidos y bases superficiales son muy reactivos en reacciones catalíticas como la deshidratación de alcoholes y la isomerización de alquenos; a su vez, en el interior de algunas zeolitas hay posiciones ácidas y básicas de Brønsted semejantes.



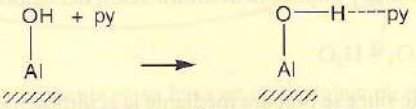
11

Ejemplo 25.2 Uso de los espectros de IR como prueba de la interacción molecular con las superficies

Los espectros de infrarrojo de los complejos con enlaces de hidrógeno y con ácidos de Lewis de la piridina (py), como $Cl_3Al(py)$, exhiben bandas alrededor de 1540 cm^{-1} que pueden asignarse al enlace de hidrógeno de la piridina, y bandas aproximadamente a 1465 cm^{-1} que se adscriben a las interacciones ácido-base de Lewis entre el Al y la piridina. Una muestra de alúmina γ que fue calentada a 200° C y luego enfriada y expuesta a vapores de piridina muestra bandas de absorción de alrededor de 1540 cm^{-1}, pero ninguna banda alrededor de 1465 cm^{-1}. Otra muestra

que fue calentada a 500° C, enfriada y finalmente expuesta a vapores de piridina, exhibe bandas tanto en 1540 como en 1465 cm^{-1}. Establezca una relación entre estos resultados y los enunciados del texto que se refieren al efecto de calentar la alúmina γ (gran parte de la evidencia acerca de la naturaleza química superficial de la alúmina γ proviene de experimentos como éste).

Respuesta Cuando se alcanza una temperatura de 200° C, el H_2O superficial se pierde, pero quedan iones OH^- unidos a iones Al^{3+}. Estos grupos parecen tener una acidez débil, a juzgar por el color que se obtiene al utilizar indicadores ácido-base de color y por las bandas situadas alrededor de 1540 cm^{-1} que indican la presencia de la formación de puentes de hidrógeno con la piridina, según la reacción:



Al calentar a 500° C, gran parte de los grupos OH pero no todos se pierden como H_2O, dejando O^{2-} y Al^{3+} expuestos. La evidencia de esto es la aparición de bandas de aproximadamente de 1465 cm^{-1}, que son indicativas de Al^{3+}–NC_5H_5, así como de la banda a 1540 cm^{-1}.

Autoevaluación 25.2 Si son correctas las afirmaciones realizadas en esta sección sobre el efecto de calentar la alúmina γ, ¿cómo se modificarían las intensidades de las bandas en IR si antes de correr su espectro, la muestra de alúmina γ se calentase a 900° C, luego se enfriara en ausencia de agua y finalmente se expusiera a vapor de piridina?

(c) Posiciones metálicas superficiales

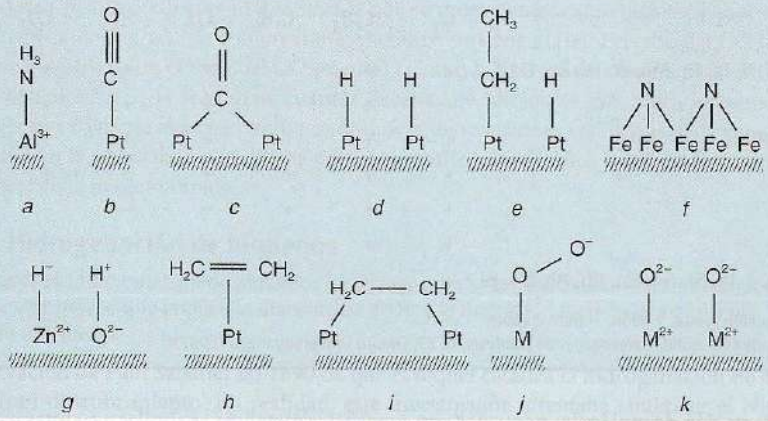
Puntos clave: Pequeñas partículas metálicas soportadas en sustratos de óxidos cerámicos son catalizadores muy activos, sobre todo en reacciones que involucran al CO; se puede utilizar la espectroscopia IR para identificar los grupos CO tanto terminales como puentes.

Existen catalizadores que se obtienen al depositar partículas metálicas sobre soportes. Por ejemplo, la alúmina γ con partículas finamente divididas de una aleación platino-renio distribuidas sobre su superficie se utiliza en la interconversión de hidrocarburos; mientras que esta misma alúmina soportando partículas de una aleación platino-rodio constituye el catalizador que se emplea en los convertidores catalíticos de los vehículos para facilitar la combinación de O_2 con CO e hidrocarburos para formar CO_2 y para reducir los óxidos de nitrógeno a nitrógeno. Una partícula metálica soportada de unos 2.5 nm de diámetro cuenta con el 40% de sus átomos expuestos en la superficie; la separación que existe entre las partículas soportadas evita que éstas se aglomeren y formen conglomerados metálicos. La gran proporción de átomos expuestos es una gran ventaja para este tipo de partículas soportadas, particularmente para metales como el platino y el aun más costoso rodio.

Los átomos metálicos que están en la superficie de clusters metálicos son capaces de formar enlaces como M—CO, M—CH_2R, M—H y M—O (tabla 25.3). Frecuentemente, la naturaleza de los ligantes superficiales se deduce por medio de la comparación de los espectros de IR con los de compuestos organometálicos o inorgánicos. Por ejemplo, los grupos CO superficiales que se encuentran en posiciones terminales y como puentes se pueden identificar gracias a la espectroscopia de IR, y los espectros de IR de muchos ligantes hidrocarbonados superficiales son similares a los de complejos organometálicos discretos. El caso del ligante N_2 resulta interesante debido a que el N_2 coordinado se identificó mediante espectroscopia de IR sobre superficies metálicas antes de que los complejos de dinitrógeno fueran sintetizados.

El desarrollo de nuevas técnicas para el estudio de superficies de monocristales ha ampliado en gran manera el conocimiento de las especies que pueden estar presentes en la catálisis. Por ejemplo, la desorción de moléculas de las superficies (ya sea térmicamente o por impacto iónico o atómico), combinada con el análisis espectrométrico de masas de las sustancias desorbidas, ayuda a elucidar la identidad química de las especies superficiales. De forma similar, las espectroscopias Auger y fotoelectrónica de rayos X (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) dan información acerca de la composición elemental de las superficies; a su vez, la difracción de electrones de baja energía (LEED: Low-energy electron diffraction) aporta información respecto a la estructura de las superficies de monocristales y, cuando hay moléculas adsorbidas, también aporta información sobre el arreglo de las moléculas en la superficie. Un hallazgo importante obtenido mediante la técnica de LEED es que la adsorción de moléculas pequeñas puede producir una modificación estructural de la superficie, que a menudo es reversible al

Tabla 25.3 Ligantes quimisorbidos sobre las superficies



a Amoniaco adsorbido en las posiciones de Lewis y de Al^{3+} de la alúmina γ.
b, c CO coordinado al platino metálico.
d Hidrógeno quimisorbido disociativamente sobre platino metálico.
e Etano quimisorbido disociativamente sobre platino.
f Nitrógeno quimisorbido disociativamente sobre hierro.
g Hidrógeno quimisorbido disociativamente sobre ZnO.
h Etileno η^2 coordinado a un átomo de Pt.
i Etileno unido a dos átomos de Pt.
j Oxígeno unido como superfóxido a una superficie metálica.
k Oxígeno quimisorbido disociativamente sobre una superficie metálica.
Adaptado de R.L. Burwell, Jr., "Heterogeneous catalysis", en *Surv. Prog. Chem.*, 1977 **8**, 2.

ocurrir la desorción de las partículas. La microscopia de barrido por tunelaje (STM: Scanning tunnelling microscopy, sección 24.3) constituye un método sin igual para localizar adsorbatos sobre superficies, ya que proporciona un mapa de contornos de las superficies de monocristales con resolución próxima o igual a la atómica.

Aunque la mayoría de las técnicas modernas para el análisis superficial no pueden ser aplicadas al estudio de catalizadores multifásicos soportados, todas ellas son de gran ayuda para establecer la gama y estructura de las especies superficiales probablemente involucradas en los mecanismos de catálisis heterogénea. La aplicación de estas técnicas para estudiar catálisis heterogéneas es semejante al uso de la difracción de rayos X y la espectroscopia para caracterizar los precursores de los catalizadores organometálicos homogéneos y los compuestos modelo.

(d) Quimisorción y desorción

Punto clave: La adsorción es esencial para que ocurra una catálisis heterogénea, pero si es demasiado fuerte, bloqueará los sitios catalíticos y evitará que se lleven a cabo las reacciones.

La adsorción de las moléculas sobre las superficies suele hacer que éstas se activen, como la coordinación en complejos activa las moléculas. La desorción de las moléculas del producto, que es necesaria para regenerar los sitios activos en la catálisis heterogénea, es análoga a la disociación de un complejo en la catálisis homogénea.

Antes de utilizar un catalizador heterogéneo, suele activarse. El término *activación* tiene un significado muy amplio; en algunos casos se refiere a la desorción de moléculas adsorbidas (similares a las de agua superficial), como en la deshidratación de la alúmina γ. En otros casos se refiere a la preparación de sitios activos mediante una reacción química, como la reducción de partículas de óxidos metálicos para producir partículas metálicas activas.

Una superficie activada puede caracterizarse por la adsorción de varios gases inertes y reactivos. La adsorción puede ser **fisisorción**, cuando no se forma ningún enlace químico nuevo, o **quimisorción**, cuando se constituyen enlaces entre la superficie y el adsorbato (figura 25.17). La fisisorción a baja temperatura de un gas como el nitrógeno es útil para determinar el área superficial total de un sólido, mientras que la quimisorción se utiliza para determinar el número de posiciones activas que quedan expuestas. Por ejemplo, la quimisorción disociativa de H_2 en partículas de platino soportadas revela el número de átomos superficiales de Pt que están expuestos.

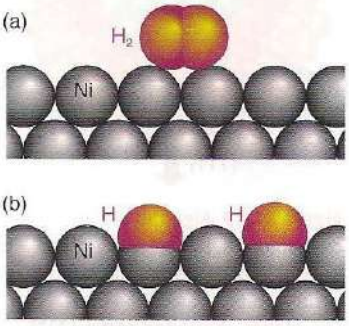


Figura 25.17 Representación esquemática de (a) la fisisorción y (b) la quimisorción de hidrógeno sobre una superficie metálica de níquel.

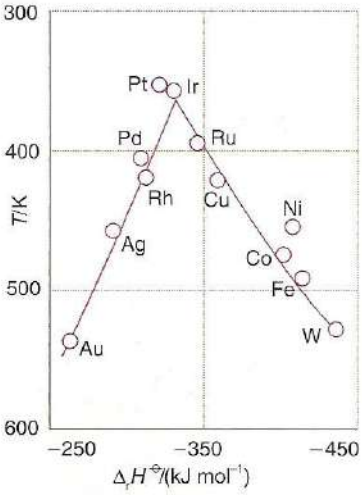


Figura 25.18 Diagrama de volcán. En este caso, se grafica la temperatura de reacción para un conjunto de rapideces de descomposición del ácido metanoico (fórmico) contra la estabilidad del metanoato (formato) metálico correspondiente, que está en función de su entalpía de formación. (Basado en W.J.M. Rootsaert y W.M.H. Sachtler, *Z. Phyzik. Chem.*, 1960, **26**, 16.)

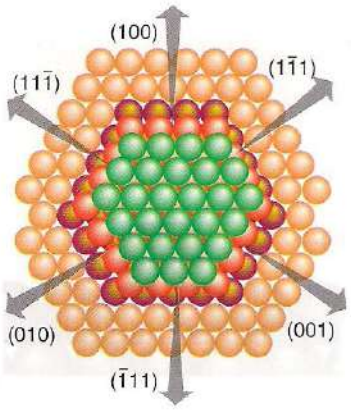


Figura 25.19 Algunos planos cristalinos metálicos que podían quedar expuestos en una superficie metálica ante gases reactivos. Los planos marcados como ($\bar{1}$11), (1$\bar{1}$1), etc., tienen un arreglo hexagonal compacto. En los planos representados por (100), (010), etc., los átomos están dispuestos en arreglos cuadrados.

Tabla 25.4 Tendencia de los metales a quimisorber moléculas simples de gases

	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	+
Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	+	+
Mn, Cu	+	+	+	+	±	+	+
Al, Au	+	+	+	+	–	–	–
Na, K	+	+	–	–	–	–	–
Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	–	–	–	–	–	–

+ Quimisorción fuerte, ± débil, – inobservable.
Adaptado de G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, p. 29, Oxford University Press (1987).

La interacción de moléculas pequeñas con superficies metálicas es similar a su interacción con complejos de metales con bajos estados de oxidación. La tabla 25.4 muestra que hay una gran variedad de metales que quimisorben CO, mientras que hay pocos que pueden quimisorber N_2, de la misma manera en que hay mayor cantidad de metales que forman complejos con carbonilos que con dinitrógeno; además, de la misma forma que en los carbonilos metálicos, se han identificado especies CO terminales y puentes sobre las superficies mediante espectroscopia de IR. La quimisorción disociativa del H_2 es análoga a la adición oxidativa de H_2 a complejos metálicos.

Aunque la adsorción es esencial para que ocurra la catálisis heterogénea, no debe ser tan fuerte como para bloquear las posiciones catalíticas e impedir que se lleven a cabo las reacciones. Este factor es, en parte, responsable de que sólo un número limitado de metales sean catalizadores efectivos. La descomposición catalítica del ácido metanoico (fórmico) sobre superficies metálicas

$$HCOOH \xrightarrow{M} CO + H_2O$$

es un buen ejemplo del equilibrio existente entre la adsorción y la actividad catalítica. La catálisis es más efectiva cuando se utilizan metales para los cuales el metanoato (formato) metálico tiene una estabilidad media (figura 25.18). La gráfica que se muestra en dicha figura es un ejemplo de un *diagrama de volcán*, que es típico de muchos tipos de reacciones catalíticas. Esto es debido a que los metales tempranos del bloque *d* forman compuestos superficiales muy estables, mientras que los metales nobles tardíos, como la plata y el oro, constituyen complejos superficiales muy débiles; ambos tipos de complejos superficiales resultan perjudiciales para un proceso catalítico. Entre estos dos extremos en el bloque se hallan los metales de los grupos 8 a 10, que tienen actividad catalítica importante, especialmente los del grupo del platino (grupo 10). En la sección 25.4 se vio que los complejos de estos metales tienen una actividad similar en la catálisis homogénea de la transformación de los hidrocarburos.

Los sitios activos de los catalizadores heterogéneos no son uniformes y las posiciones superficiales expuestas en un sólido parcialmente cristalino como la alúmina y o en uno no cristalino como el gel de sílice son muy diversas; sin embargo, incluso las partículas metálicas con un alto grado de cristalinidad no son uniformes. Un sólido cristalino tiene, típicamente, más de un tipo de plano expuesto, cada uno con un patrón característico de átomos superficiales (figura 25.19); además, las superficies metálicas monocristalinas poseen diversas irregularidades, como escalones que exponen átomos metálicos con números de coordinación bajos (figura 25.20). Estas posiciones coordinativamente insaturadas que están expuestas tienen gran reactividad; en consecuencia, posiciones superficiales diferentes pueden realizar funciones distintas en las reacciones catalíticas. La variedad de tipos de posiciones explica también la baja selectividad que tienen muchos catalizadores heterogéneos en comparación con sus análogos homogéneos.

(e) Migración superficial

Punto clave: Los átomos y moléculas adsorbidos migran sobre las superficies metálicas.

El fenómeno superficial que es análogo a la fluxionalidad en los clusters es la difusión, y existe mucha evidencia que corrobora la difusión de las moléculas o átomos quimisorbidos en las superficies metálicas. Por ejemplo, se sabe que los átomos de H y las moléculas de CO adsorbidas se mueven sobre la superficie de una partícula metálica. Esta difusión implica generalmente que

las moléculas adsorbidas se muevan a través de una gran cantidad de posiciones superficiales diferentes y tengan que asumir distintos tipos de coordinación. Por ejemplo, la migración de CO puede ser resultado de que una molécula que se mueve entre diferentes posiciones superficiales puede tener interacción con un átomo metálico superficial (para el caso del CO terminal) o con dos y cuatro (para el caso del CO puente). Como la barrera de energía para este proceso es relativamente baja (de sólo unas cuantas decenas de kilojoules por mol), las rapideces de migración son bastante altas en condiciones típicas de reacciones catalíticas. Esta movilidad es importante en las reacciones catalíticas porque permite a los átomos o moléculas aproximarse o encontrarse de manera rápida.

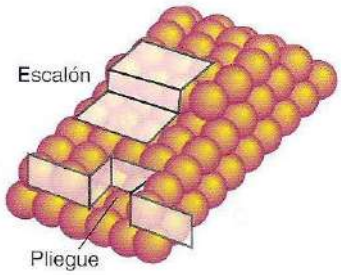


Figura 25.20 Representación esquemática de las irregularidades superficiales, escalones y pliegues.

25.11 Hidrogenación de alquenos

Punto clave: La hidrogenación de alquenos se lleva a cabo sobre partículas metálicas soportadas, mediante un proceso que implica la disociación de H_2 y la migración de H· a una molécula adsorbida de etileno.

La observación de Paul Sabatier en 1890 de que el níquel cataliza la hidrogenación de alquenos fue un gran descubrimiento. En realidad, este investigador intentaba sintetizar el $Ni(C_2H_4)_4$, como respuesta al proceso de Mond, Langer y Quinke de síntesis de $Ni(CO)_4$ (sección 21.28); sin embargo, cuando hizo pasar etileno sobre níquel caliente, detectó la formación de etano. Este resultado provocó su curiosidad y le indujo a añadir hidrógeno al etileno, con lo cual observó la formación de etano con un buen rendimiento.

Se piensa que la hidrogenación de alquenos con partículas metálicas soportadas procede de una manera muy similar a como ocurre en los complejos metálicos. Como se muestra en la figura 25.21, se piensa que el H_2, que está quimisorbido disociativamente sobre la superficie migra hacia una molécula de etileno y produce primero un alquilo superficial y a continuación el hidrocarburo saturado. Cuando se hidrogena el etileno con D_2 sobre platino, el mecanismo sencillo que se muestra en la figura 25.21 indica que el producto debe ser CH_2DCH_2D. De hecho, se observa la formación de una gama completa de moléculas de etano $C_2H_nD_{6-n}$. Ésta es la razón por la que el paso 3 se representa como un paso reversible; la rapidez de la reacción inversa debe ser mayor que la rapidez de formación y desorción de la molécula de etano en el paso final.

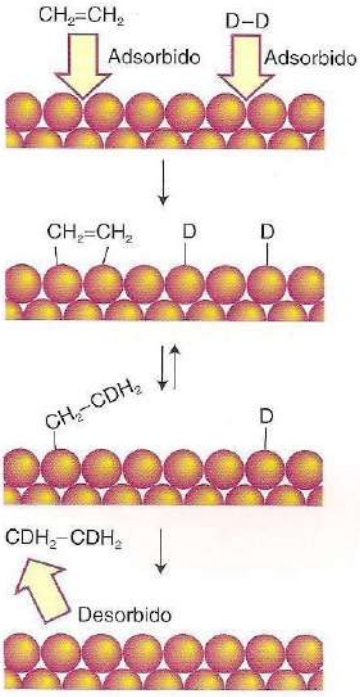


Figura 25.21 Diagrama esquemático de las etapas comprendidas en la hidrogenación del etileno por deuterio sobre una superficie metálica.

Una de las *más importantes* clases de catalizadores para la hidrogenación heterogénea es la de los *níqueles Raney*, utilizados en varios procesos como la conversión de aldehídos a alcoholes, como en

$$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2O \xrightarrow{85^\circ C,\ 25\ atm\ H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

y la reducción de alquilcloronitroanilinas a la amina correspondiente. Los catalizadores de níquel Raney, así como otras aleaciones metálicas que también son catalíticamente activas, se producen al preparar una aleación metálica como NiAl a altas temperaturas, seguida de la disolución selectiva de la mayor parte del aluminio con hidróxido de sodio. Otros metales, como el molibdeno y el cromo, se pueden adicionar a la aleación original y usarse como promotores que afectan la reactividad y selectividad de los catalizadores hacia ciertas reacciones. La gran cantidad de níquel (> 90%) y la gran área superficial que tienen los metales esponjosos o porosos que se obtienen contribuyen a que éstos tengan actividades catalíticas muy altas. Una aplicación de este tipo de catalizadores es en la conversión de grasas poliinsaturadas naturales, que son líquidas, en grasas perhidrogenadas, como la margarina.

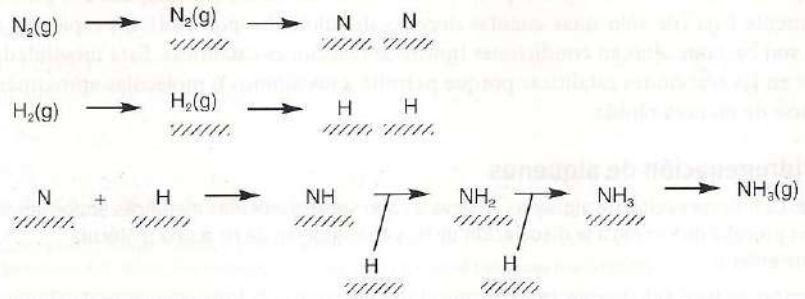
25.12 Síntesis de amoniaco

Punto clave: Los catalizadores basados en hierro metálico se utilizan en la síntesis de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno.

La síntesis de amoniaco se ha discutido ya desde diferentes puntos de vista (sección 14.6). Aquí se hará énfasis en detalles de las etapas catalíticas. La formación de amoniaco es exoérgica y exotérmica a 25° C y los datos termodinámicos son: $\Delta_f G^\ominus = -16.5\ kJ\ mol^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus = -46.1\ kJ\ mol^{-1}$ y $\Delta_f S^\ominus = -99.4\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$. El valor negativo de la entropía de formación refleja el hecho de que a partir de cuatro moléculas de reactivos se forman dos mléculas de NH_3.

El gran carácter inerte del N_2 (y, aunque en un menor grado, del H_2) requiere que se utilice un catalizador para que se lleve a cabo la reacción. Como catalizador se emplea hierro metálico junto con pequeñas cantidades de alúmina, sales de potasio y otros promotores. Estudios profundos que intentan esclarecer el mecanismo de la síntesis de amoniaco indican que el paso

determinante de la rapidez en las condiciones normales de operación es la disociación del N_2 coordinado con la superficie del catalizador. El otro reactivo, el H_2, se disocia más fácilmente sobre la superficie metálica. Una vez disociados, ocurren toda una gama de reacciones diferentes entre las especies adsorbidas, que conllevan a la producción de NH_3:



Debido a la lentitud de la disociación del N_2, es necesario realizar la síntesis del amoniaco a temperaturas altas, generalmente a 400° C; sin embargo, como la reacción es exotérmica, la temperatura alta reduce mucho la constante de equilibrio de la reacción. Para aumentar un poco el rendimiento de la reacción se utilizan presiones del orden de 100 atm, ya que éstas favorecen la formación de los productos. Por mucho tiempo se ha buscado un catalizador que opere a temperatura ambiente y que pueda dar buenos rendimientos de NH_3 en el equilibrio, como es el caso de la enzima nitrogenasa (sección 26.13).

Durante el desarrollo del proceso original de síntesis de amoniaco, Haber y Bosch, junto con otros colaboradores, investigaron la actividad catalítica de la mayoría de los metales de la tabla periódica y encontraron que los mejores son el hierro, el rutenio y el uranio, promovidos por una pequeña cantidad de alúmina y de sales de potasio. El costo y la toxicidad condujeron a elegir el hierro como base de los catalizadores comerciales.

25.13 Oxidación del dióxido de azufre

Punto clave: El catalizador más utilizado para la oxidación del SO_2 al SO_3 es el vanadato de potasio fundido, soportado sobre una sílice de área superficial elevada.

La oxidación del SO_2 al SO_3 es un paso clave en la producción de ácido sulfúrico (sección 15.5). La reacción del azufre con oxígeno para producir SO_3 gaseoso es exoérgica ($\Delta_f G^\ominus = -371$ kJ mol^{-1}), pero resulta muy lenta y el producto principal de la combustión del azufre es SO_2:

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

Para formar SO_3 se necesita llevar a cabo una oxidación catalítica del SO_2:

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$

Este paso también es exotérmico y, como sucede en la síntesis de amoniaco, tiene una constante de equilibrio poco favorable a temperaturas elevadas; por ello, este proceso generalmente se lleva a cabo en etapas. En la primera de ellas se realiza la combustión del azufre a unos 600° C, y gracias a que se enfría y se presuriza antes de la etapa catalítica, el equilibrio se desplaza a la derecha, logrando con ello la conversión de SO_2 en SO_3 con buen rendimiento.

Se han utilizado diferentes sistemas para catalizar la reacción entre el SO_2 con el O_2. El catalizador más empleado en la actualidad es el de las sales del vanadato de potasio o cesio fundidas y soportadas sobre sílice con gran área superficial. El punto de vista actual sobre el mecanismo de reacción implica que el paso determinante es la oxidación de V(IV) a V(V) por O_2 (figura 25.22). En la fusión los iones vanadio y óxido son parte de un complejo de polivanadato (sección 18.8), pero se sabe poco acerca de la evolución de la especie oxo.

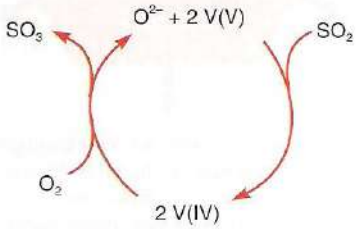


Figura 25.22 Ciclo que ilustra los elementos clave involucrados en la oxidación del SO_2 por compuestos de V(V).

25.14 Interconversión de compuestos aromáticos por las zeolitas

Puntos clave: Los catalizadores de zeolita tienen posiciones muy ácidas que promueven las reacciones como la isomerización vía iones carbonio; a su vez, la selectividad de la forma puede surgir en varias etapas de la reacción, debido a las dimensiones relativas de los canales de la zeolita y de las moléculas de los reactivos, intermediarios y productos.

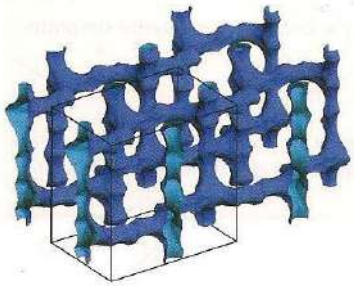


Figura 25.23 Diagrama de la estructura de la zeolita ZSM-5, en la cual se muestran los canales a través de los cuales se da la difusión de moléculas pequeñas.

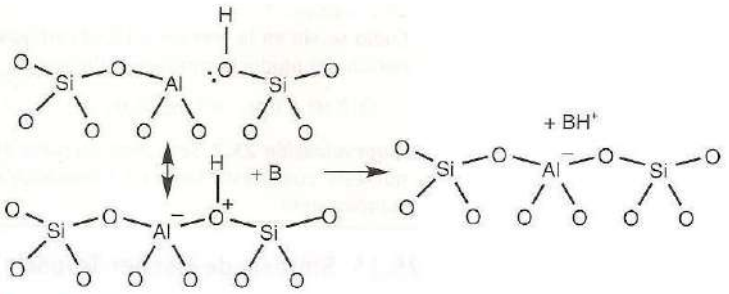


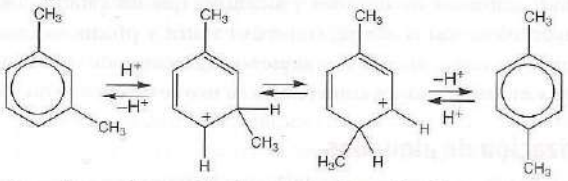
Figura 25.24 Posiciones ácidas de Brønsted en la zeolita protonada H-ZSM-5 y su interacción con una base, que típicamente es una molécula orgánica. (Basado en W.O. Haag, R.M. Lago y P.B. Weisz, *Nature*, 1984, **309**, 589.)

Los catalizadores heterogéneos basados en las zeolitas desempeñan un papel importante en la interconversión de hidrocarburos, en la alquilación de compuestos aromáticos y en la oxidación y reducción.

La zeolita sintética ZSM-5 es ampliamente utilizada en la industria del petróleo para una gran variedad de procesos de interconversión de hidrocarburos.[5] La ZSM-5 es una zeolita de aluminosilicato con un alto contenido de sílice y un contenido menor de Al que las otras zeolitas estudiadas en la sección 13.13; además, sus canales están formados por un laberinto tridimensional de túneles entrecruzados (figura 25.23). Como sucede con otros aluminosilicatos con actividad catalítica, las posiciones del aluminio son muy ácidas. El desequilibrio de cargas derivado de la introducción del Al^{3+} en lugar del Si(IV) de coordinación tetraédrica requiere la presencia de un ion positivo adicional. Cuando este ion es H^+ (figura 25.24), la acidez de Brønsted del aluminosilicato puede llegar a ser tan grande como la del H_2SO_4 concentrado y la frecuencia de rotación catalítica de las reacciones de los hidrocarburos en estas posiciones puede ser enorme.

Reacciones como la isomerización del dimetilbenceno (xileno) y la desproporción del metilbenceno (tolueno) ilustran la selectividad que se puede lograr mediante la catálisis con zeolitas ácidas. La selectividad a la forma que tienen estos catalizadores ha sido atribuida a la difusión más rápida de las moléculas de los productos, que tienen dimensiones compatibles con las de los canales. De acuerdo con esta idea, las moléculas que no caben en dichos canales tienen una difusión más lenta y, debido a su alto tiempo de residencia dentro de la zeolita, tienen una gran oportunidad de ser convertidas en isómeros más móviles que puedan desplazarse más rápidamente; sin embargo, otro punto de vista actual más aceptado implica que la orientación de los intermediarios reactivos situados en el interior de los canales de la zeolita favorece la formación de productos específicos, como los 1,4-dialquilbencenos.

Además de su importante selectividad a la forma, se piensa que las zeolitas ácidas con actividad catalítica facilitan las reacciones por medio de mecanismos típicos de formación de iones carbonio. Por ejemplo, la isomerización del 1,3-dimetilbenceno al 1,4-dimetilbenceno puede ocurrir de la manera siguiente:



Otra reacción común en las zeolitas es la alquilación de anillos bencenoides con alquenos.

Ejemplo 25.3 Reproposición de un mecanismo para la alquilación del benceno

En su forma protonada, la ZSM-5 cataliza la reacción del etileno con benceno para producir etilbenceno. Represente un mecanismo de reacción plausible para la reacción.

Respuesta La forma ácida de la ZSM-5 es suficientemente fuerte para generar carbocationes:

$$CH_2CH_2 + H^+ \rightarrow CH_2CH_3^+$$

[5] El catalizador fue desarrollado en los laboratorios de investigación de Mobil Oil; las iniciales ZSM provienen del inglés *Zeolita Socony-Mobil*.

Como se vio en la sección 4.10, el carbocatión puede atacar al benceno y la ulterior desprotonación del producto produce etilbenceno:

$$CH_2CH_3^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2H_3 + H^+$$

Autoevaluación 25.2 Se puede preparar sílice pura análoga a la ZSM-5. ¿Se podría esperar que este compuesto fuera un catalizador activo para la alquilación del benceno? Explique su razonamiento.

25.15 Síntesis de Fischer-Tropsch

Punto clave: El hidrógeno y el monóxido de carbono se pueden hacer reaccionar para formar hidrocarburos y agua si se utilizan catalizadores de hierro o cobalto.

La conversión del ***syngas***, una mezcla de H_2 y CO, a hidrocarburos en la que se utilizan catalizadores metálicos fue descubierta por Franz Fischer y Hans Tropsch en el *Instituto Kaiser Wilhelm para la investigación del carbón* en Mülheim en 1923. En la reacción de Fischer-Tropsch, el CO reacciona con H_2 para producir hidrocarburos, que pueden ser representados simbólicamente como la formación de una cadena extendida (—CH_2—) y agua:

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow —CH_2— + H_2O$$

Este proceso es exotérmico, con $\Delta_r H^\ominus = -165$ kJ mol^{-1}. La gama de productos que se forman consiste en varios hidrocarburos alifáticos lineales, entre los cuales están el metano (CH_4), el etano, componentes del gas LP (C_3–C_4), gasolina (C_5–C_{12}), diesel (C_{13}–C_{22}) y ceras ligeras y pesadas (C_{23}–C_{32} y > C_{33}, respectivamente). Las reacciones secundarias que ocurren incluyen la formación de alcoholes y otros productos oxigenados. La distribución de los productos depende de los catalizadores y de la temperatura, la presión y el tiempo de residencia. Las condiciones típicas para la síntesis de Fischer-Tropsch implican temperaturas entre 200-350° C y presiones entre 15-40 atm.

Aunque existe una tendencia general a creer que las primeras fases de la síntesis de hidrocarburos implica la adsorción de CO en el metal, seguido de su disociación en un carburo superficial (y agua) y la hidrogenación sucesiva de dicha especie para formar especies superficiales de metino (CH), metileno (CH_2) y metilo (CH_3), aún hay dudas acerca de qué pasa inmediatamente después de esto y en cómo crece la cadena de carbonos. Una propuesta sugiere que un grupo metilo superficial inicia una polimerización de grupos metileno superficiales que se encuentran conectados; sin embargo, el hecho de que se hayan podido aislar muchos tipos de especies que son estables, como complejos metálicos, sugiere que el mecanismo no es tan sencillo. Otras investigaciones sobre el mecanismo de estos procesos proponen que el crecimiento de las cadenas en la síntesis de hidrocarburos se lleva a cabo por la combinación de grupos metileno superficiales y cadenas alquenílicas (M—CH═CHR), y no por la combinación de cadenas de alquilo (M—CH_2CH_2R) con grupos metileno superficiales.

En la síntesis de Fischer-Tropsch se han utilizado diversos catalizadores, de los cuales los más importantes son aquellos basados en hierro y cobalto. Los catalizadores de cobalto tienen la ventaja de contar con una rapidez de conversión más rápida y una vida útil más larga (de unos cinco años). Los catalizadores de cobalto son, en general, más reactivos en la hidrogenación y producen menos hidrocarburos insaturados y alcoholes que los catalizadores de hierro. Estos últimos tienen mayor tolerancia al azufre, son más baratos y producen una cantidad superior de productos secundarios como alcoholes y alquenos. El tiempo de vida de los catalizadores de hierro es muy corto y en instalaciones comerciales su uso se limita a ocho semanas.

25.16 Polimerización de alquenos

Puntos clave: Los catalizadores heterogéneos de Ziegler-Natta se utilizan en la polimerización de alquenos; el mecanismo de Cossee-Arlman describe su función; a su vez, los catalizadores homogéneos de bajo peso molecular también catalizan las reacciones de polimerización de alquenos; además, se puede controlar considerablemente la tacticidad de los polímeros mediante el diseño de ligantes apropiados.

Los polialquenos, una de las clases de polímeros sintéticos que más se utilizan, se preparan frecuentemente por medio del uso de catalizadores organometálicos ya sea en disolución o soportados sobre una superficie sólida. Gracias al desarrollo de los catalizadores para la polimerización de alquenos, durante la segunda mitad del siglo xx se produjeron polímeros como el polipropileno y el poliestireno, a los que se atribuye una revolución en la producción de telas y materiales para envasar y de construcción.

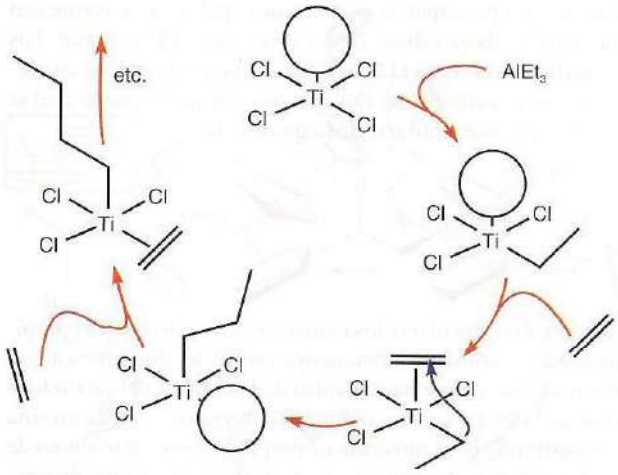


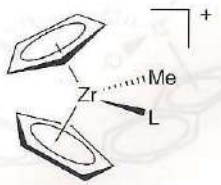
Figura 25.25 Mecanismo de Cossee-Arlman para la polimerización catalítica del etileno.

En la década de los cincuenta, J.P. Hogan y R.L. Banks descubrieron que los óxidos de cromo soportados en sílice, el llamado **catalizador de Philips**, era responsable de que los alquenos polimerizaran a polienos. En la misma década, K. Ziegler, quien trabajaba en Alemania, desarrolló un catalizador basado en un compuesto formado con $TiCl_4$ y $Al(C_2H_5)_3$ para la polimerización del etileno. A partir de entonces, G. Natta utilizó en Italia este tipo de catalizador para la polimerización estereoespecífica del propileno (véase más adelante). Hoy en día, tanto los **catalizadores de Ziegler-Natta** como los de cromo para la polimerización de alquenos se usan ampliamente.

Aunque los detalles del mecanismo de Ziegler-Natta aún se desconocen, se considera que al **mecanismo de Cossee-Arlman** como plausible (figura 25.25). El catalizador se prepara a partir de $TiCl_4$ y $Al(C_2H_5)_3$, que reaccionan para formar un polímero de $TiCl_3$ en forma de un polvo fino. El alquilaluminio alquila un átomo de Ti sobre la superficie del sólido, mientras que una molécula de etileno se coordina en el sitio vacante más próximo (representado por un círculo vacío). En los pasos de propagación de la polimerización, el alqueno coordinado sufre una reacción de inserción migratoria. Esta migración produce la formación de otro sitio vacante, de manera que la reacción puede continuar y la cadena polimérica crecer. La liberación del polímero del átomo metálico ocurre mediante la eliminación de un hidruro β, con lo cual la cadena se termina. Aunque algunas partículas del catalizador permanecen en el polímero, el proceso es tan eficiente que esta cantidad resulta despreciable.

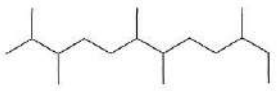
El mecanismo propuesto para la polimerización de alquenos con un catalizador de Philips implica, inicialmente, la coordinación de una o más moléculas del alqueno a una posición superficial de Cr(II), seguida por una transposición para formar metalocicloalcanos en una posición formalmente de Cr(IV). Contrariamente a lo que sucede con los catalizadores de Ziegler-Natta, el catalizador que está en fase sólida no necesita un agente alquilante para que se inicie la reacción de polimerización, sino que se piensa que estas especies alquilantes se generan directamente a partir del metalocicloalcano o por la formación de un etenilhidruro que se genera debido al rompimiento de un enlace C—H que está en la posición del cromo.

Además de ayudar a entender el curso de la reacción de polimerización de alquenos, los catalizadores homogéneos que están relacionados con los catalizadores de Philips y de Ziegler-Natta se utilizan ampliamente en la industria, como en la síntesis de polímeros especializados. La mayoría de los ejemplos de este tipo de catalizadores tienen metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) y están basados en un sistema tipo bis(ciclopentadienil)metal: el complejo no lineal $[Zn(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)L]^+$ (**12**) es un buen ejemplo. Estos complejos de metalocenos del grupo 4 catalizan la polimerización de alquenos por medio de varios pasos sucesivos de inserción que involucran la coordinación previa del alqueno a un centro metálico electrofílico. Los catalizadores de este tipo se utilizan en presencia del así llamado aluminoxano de metilo (MAO, methyl aluminoxane), un compuesto pobremente definido de fórmula aproximada $(MeAlO)_n$ que, entre otras funciones, sirve para metilar al complejo clorado inicial.



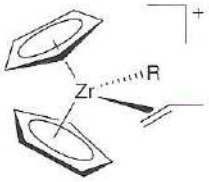
12 $[Zr(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)L]^+$

Cuando se usan alquenos diferentes al etileno se presentan complicaciones adicionales. Sólo se estudiarán los alquenos terminales como el propileno y el estireno, ya que son relativamente simples. La primera complicación que debe tenerse en cuenta se debe a que los dos extremos

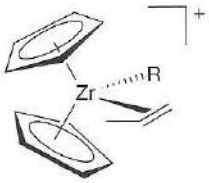


13

14



15



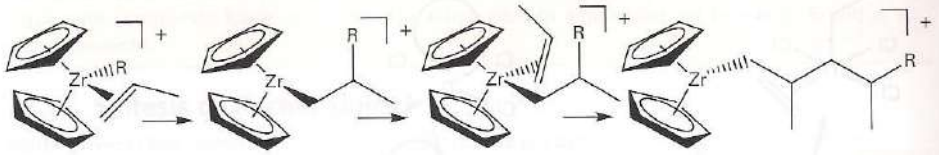
16

17 Isotáctico

18 Sindiotáctico

19 Atáctico

de la molécula del alqueno son distintos. En principio, es posible que el polímero se forme con los dos extremos diferentes en un arreglo cabeza-cabeza (**13**), cabeza-cola (**14**) o al azar. Los estudios que se han realizado con catalizadores como (**12**) han mostrado que la cadena en crecimiento migra preferentemente al átomo de carbono del alqueno más sustituido, con lo cual se forma una cadena polimérica que contiene solamente arreglos cabeza-cola:

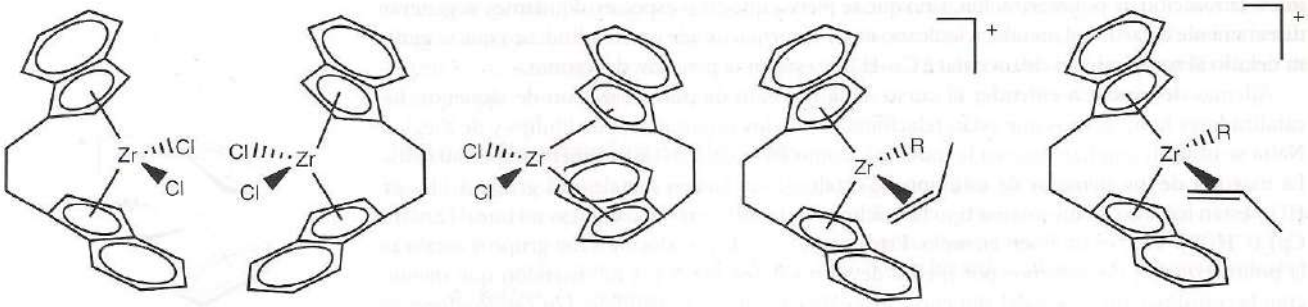


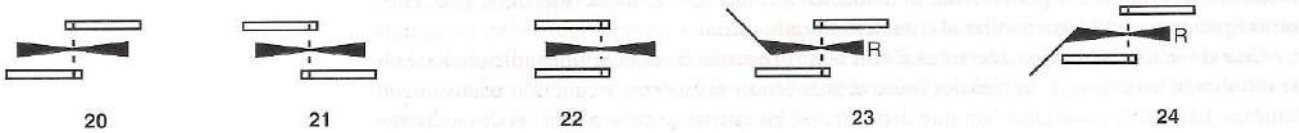
Esta regularidad en el arreglo se suele explicar mediante los requerimientos estéricos del propileno: una molécula de propileno que está coordinada inducirá una menor tensión estérica si el CH_2 terminal queda en una posición tal que apunte hacia dentro de la cavidad del catalizador $(Cp)_2Zr$, formándose (**15**) en lugar de (**16**). La cadena polimérica migratoria queda en una posición adyacente al extremo metilsustituido de la molécula de propileno, y es a este átomo de carbono metilsustituido que la cadena polimérica se enlaza, con lo cual se obtiene una secuencia con arreglo cabeza-cola en todo el polímero.

La segunda modificación estructural del polipropileno es su **tacticidad**, que se refiere a la orientación relativa que existe entre los grupos vecinos en el polímero. En el polipropileno **isotáctico** regular, todos los grupos metilo están en el mismo lado del esqueleto del polímero (**17**); en el polipropileno **sindiotáctico regular**, la orientación de los grupos metilo está alternada a lo largo de la cadena del polímero (**18**); y en el polipropileno **atáctico**, la orientación de los grupos metilo adyacentes es al azar (**19**). El control de la tacticidad de un polímero equivale a controlar la esteroespecificidad de los pasos de una reacción. La orientación entre los grupos adyacentes no sólo es de interés académico; tiene un efecto significativo en las propiedades polímero. Por ejemplo, los puntos de fusión del polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico son de 165, 130 y < 0° C, respectivamente.

Cuando se utiliza un catalizador de zirconio como (**15**), no es posible controlar la tacticidad del polipropileno y siempre se obtiene un polímero atáctico; sin embargo, la tacticidad puede controlarse si se usan otros catalizadores. Los catalizadores que normalmente se emplean para el control de la tacticidad tienen un átomo metálico enlazado a dos grupos indenilo separados por un puente de etileno. La reacción del fragmento de bis(indenilo) con una sal metálica produce tres compuestos: dos enantiómeros (**20**) y (**21**), que tienen una simetría C_2, y un compuesto no quiral (**22**). Es posible separar los dos enantiómeros de los compuestos no quirales para utilizar ambos enantiómeros de éstos también llamados *ansa*-metalocenos con el fin de estereorregular la polimeración del propileno.

Si además del factor estérico del que se habló previamente (el grupo CH_2 apuntando hacia la cavidad) se considera la coordinación del propileno a uno de los compuestos (**20**) o (**21**), se podrá advertir otra complicación. De los dos posibles arreglos del grupo metilo que se ilustran en (**23**) y (**24**), este último está desfavorecido debido a una interacción estérica con el anillo





20 21 22 23 24

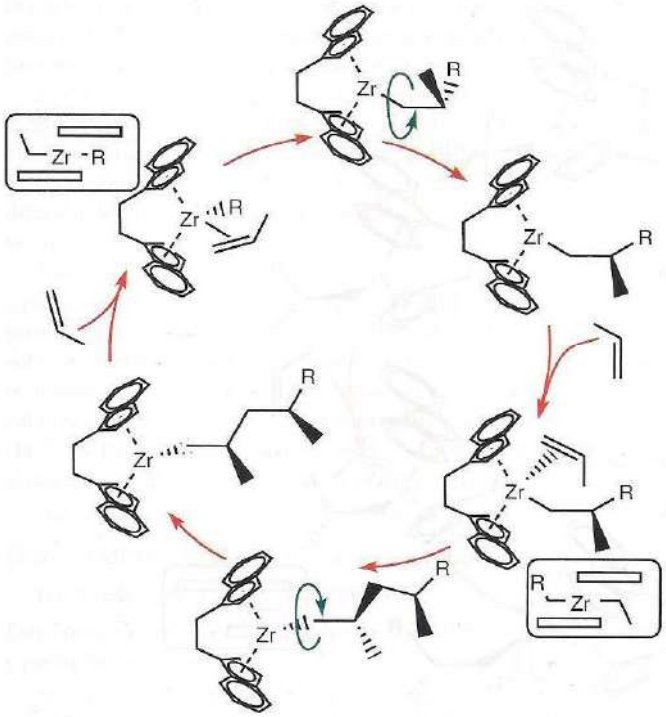


Figura 25.26 Cuando se utiliza un catalizador de metaloceno de indenilo para polimerizar el propileno, se obtiene polipropileno isotáctico. Todas las especies de zirconio tienen una carga positiva que ha sido omitida del esquema para mayor claridad.

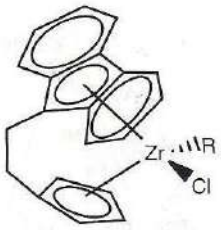
bencenoide del grupo indenilo. Durante la reacción de polimerización, el grupo R migrará preferentemente hacia un lado de la molécula de propileno; la coordinación con otro alqueno es entonces seguida por una migración, y así sucesivamente. En la figura 25.26 se muestra cómo todo esto se traduce en la formación de polipropileno isotáctico.

Ejemplo 25.4 Recontrol de la tacticidad del polipropileno

Demuestre que la polimerización del propileno, cuando se emplea un catalizador que contiene grupos fluorenilo y ciclopentadienilo unidos con un puente de etileno (**25**), debe formar polipropileno sindiotáctico.

Respuesta En el complejo (**25**), como se ilustra, una molécula de propileno siempre se coordinará con el grupo metilo apuntando en dirección contraria al fluorenilo y hacia el anillo de ciclopentadienilo. El seguimiento de las inserciones secuenciales del alqueno conlleva a la conclusión de que el producto debe ser sindiotáctico. Esta reacción se ilustra en la figura 25.27.

Autoevaluación 25.4 Demuestre que la polimerización del propileno con un catalizador simple de $Zr(Cp)_2Cl_2$ dará lugar a polipropileno atáctico.



25

25.17 Electrocatálisis

Puntos clave: Los sobrepotenciales representan la barrera cinética de las reacciones electroquímicas; se puede utilizar electrocatálisis para aumentar la densidad de corriente en dichos procesos.

Es muy común que las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase entre una disolución y un electrodo tengan barreras cinéticas. Como se vio en la sección 5.16, es muy común expresar estas barreras como sobrepotenciales, η, que es el potencial adicional que debe aplicarse al potencial de celda de corriente cero (la fem) necesario para llevar a cabo una reacción que de otra forma sería demasiado lenta dentro de la celda. El sobrepotencial está relacionado con

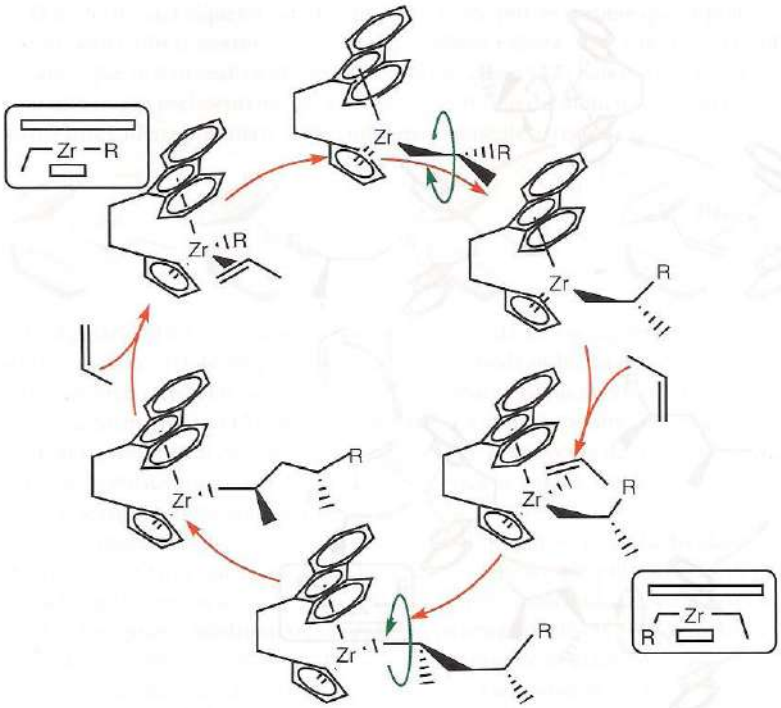


Figura 25.27 Cuando se utiliza un catalizador de metaloceno de fluorenilo para llevar a cabo la polimerización del propileno, se obtiene polipropileno sindiotáctico. Todas las especies de zirconio tienen una carga positiva que ha sido omitida del esquema para mayor claridad.

la densidad de corriente, j (la corriente dividida entre el área del electrodo), que pasa a través de la celda mediante[6]

$$j = j_0 \, e^{a\eta} \tag{3}$$

donde j_0 y a serán tratados para nuestros propósitos como constantes empíricas. La constante j_0, la **densidad de corriente de intercambio**, es una medida de las rapideces de las reacciones directa e inversa del electrodo en equilibrio dinámico. Para los sistemas que obedecen estas relaciones, la rapidez de reacción (medida por la densidad de corriente) aumenta considerablemente al incrementarse la diferencia de potencial aplicado cuando $a\eta > 1$. Si la densidad de corriente de intercambio es alta, se podrá conseguir una rapidez de reacción apreciable con un sobrepotencial pequeño; pero si la densidad de corriente de intercambio es baja, se necesitará un sobrepotencial alto. Por ello, existe un interés considerable en controlar la densidad de corriente de intercambio. En un proceso industrial, la necesidad de aplicar un sobrepotencial en algún paso de síntesis resulta muy costosa porque representa un gran gasto de energía; sin embargo, una baja pero significativa densidad de corriente de intercambio puede bloquear caminos de reacción no deseados.

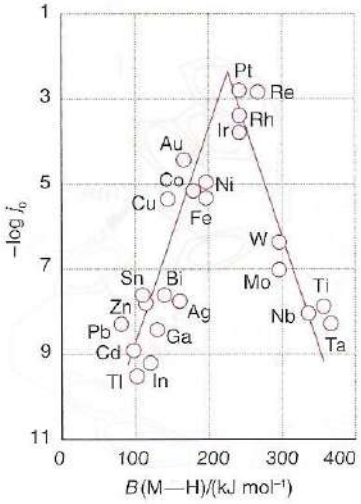


Figura 25.28 Rapidez del desprendimiento de H_2 expresada como el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio como función de la energía de enlace M—H.

La superficie de un electrodo catalítico puede aumentar la densidad de corriente de intercambio y, por ende, hacer que disminuya dramáticamente el sobrepotencial requerido para que se lleven a cabo reacciones electroquímicas que son muy lentas, como las de desprendimiento y consumo de H_2, O_2 y Cl_2. Por ejemplo, el *negro de platino*, una forma de platino finamente dividido, es muy efectivo para aumentar la densidad de corriente de intercambio y, por tanto, para disminuir el sobrepotencial de las reacciones en las que se consume o se desprende H_2. La función del platino consiste en disociar el fuerte enlace H—H y reducir la gran barrera que impone dicho enlace en las reacciones de desprendimiento de H_2. El paladio también tiene una densidad de corriente de intercambio elevada (por lo que el sobrepotencial es relativamente bajo) para el consumo o desprendimiento de H_2.

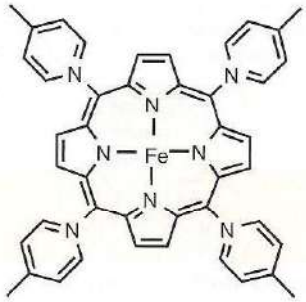
Se podrá juzgar la eficiencia de los metales si se observan los datos de la figura 25.28, que ofrece también una idea del proceso. El diagrama de volcán que ilustra la densidad de corriente de intercambio como función de la entalpía del enlace M—H sugiere que tanto la formación como

[6] La relación exponencial entre la corriente y el sobrepotencial es la ecuación de Butler-Volmer, derivada de la aplicación de la teoría del complejo activado a los procesos dinámicos que tienen lugar en los electrodos. Véase el capítulo 25 de P. Atkins y J. de Paula, *Physical chemistry*, Oxford University Press y W.H. Freeman & Co (2006).

la ruptura del enlace M—H son importantes en el proceso catalítico. Al parecer, una energía de enlace M—H intermedia conduce al balance apropiado para la existencia de un ciclo catalítico, y los metales más efectivos para la electrocatálisis son los de las inmediaciones del grupo 10.

El dióxido de rutenio es un catalizador efectivo para el desprendimiento de O_2 y Cl_2 y es también un buen conductor eléctrico; por ello, a densidades de corrientes altas, el RuO_2 es más efectivo para catalizar reacciones de desprendimiento de Cl_2 que de O_2. En consecuencia, el RuO_2 es muy utilizado como material para los electrodos en los procesos comerciales de producción de cloro. Los procesos de electrodo que contribuyen a este sutil efecto catalítico aún no se entienden bien.

Existe un gran interés por el diseño de nuevos electrodos catalíticos, especialmente por aquellos que reducen el sobrepotencial del O_2 sobre superficies como el grafito. Así, ha sido posible depositar el tetrakis(4-*N*-metilpiridil) tetrafenilporfirinhierro(II), [Fe(TMPyP)], (**26**) sobre los bordes expuestos de los electrodos de grafito (en los cuales la reducción del O_2 requiere mayor sobrepotencial), dando como resultado una superficie resultante del electrodo que cataliza la reducción electroquímica del O_2. Una posible explicación de esta catálisis es que el $[Fe^{III}(TMPyP)]$ que se encuentra unido al electrodo (indicado con un asterisco en las reacciones siguientes) se reduce primero electroquímicamente:



26

$$[Fe^{III}(TMPyP)]^* + e^- \rightarrow [Fe^{II}(TMPyP)]^*$$

El $[Fe^{II}(TMPyP)]$ resultante forma un complejo con el O_2:

$$[Fe^{II}(TMPyP)]^* + O_2 \rightarrow [Fe^{II}(TMPyP)]^*$$

Este complejo de la porfirina de hierro(II) con oxígeno es susceptible de ser reducido con agua y peróxido de hidrógeno:

$$[Fe^{II}(O_2)(TMPyP)]^* + n\,e^- + n\,H^+ \rightarrow [Fe^{II}(O_2)(TMPyP)]^* + (H_2O_2, H_2O)_n$$

Aunque todavía no se conocen los detalles del mecanismo, este conjunto de reacciones generales concuerda con las mediciones electroquímicas y con las propiedades conocidas de las porfirinas de hierro. La investigación del uso del complejo porfirinhierro(III) como un catalizador ha sido motivada por los procesos naturales de activación de oxígeno por metaloporfirinas (sección 26.10).

25.18 Perspectivas en la catálisis heterogénea

Punto clave: El desarrollo continuo en la catálisis heterogénea incluye investigación sobre nuevas mezclas de catalizadores que permitan controlar la oxidación parcial de hidrocarburos.

Gracias al continuo descubrimiento de nuevas combinaciones de catalizadores para promover reacciones dirigidas especialmente a obtener petroquímicos, el desarrollo de catalizadores en fase sólida se ha constituido en uno de los temas más importantes de la química inorgánica. Un área muy activa es la investigación de catalizadores heterogéneos selectivos que permitan la oxidación parcial de compuestos orgánicos a intermediarios que resulten útiles en, por ejemplo, la industria farmacéutica. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones incluyen la epoxidación de alquenos, la hidroxilación aromática y la amoxidación de alcanos, alquenos y alquilarilos. En estos casos es deseable que la formación de productos tenga lugar sin que la oxidación completa convierta al compuesto orgánico en dióxido de carbono.

Un ejemplo del proceso llevado a cabo en la investigación de nuevos catalizadores es en la oxidación parcial de benceno a fenol. A la fecha, cerca de 95% del fenol que se utiliza a nivel mundial se produce con el **proceso del cumeno**, que implica tres pasos y que genera acetona como producto secundario, aunque el mercado de la acetona está cubierto por otros procesos industriales. Dicho proceso implica tres pasos: la alquilación del benceno con propileno para formar cumeno (un proceso que se cataliza con ácido fosfórico o con cloruro de aluminio), la oxidación directa del cumeno al hidroperóxido de cumeno utilizando oxígeno molecular y, finalmente, la ruptura del hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona, que es catalizada por ácido sulfúrico. Mucho mejor que el proceso del cumeno, sería un proceso de un solo paso en el que se llevara a cabo la reacción

$$C_6H_6 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow C_6H_5OH$$

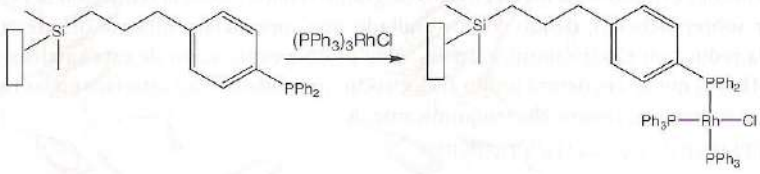
Algunos ejemplos de catalizadores que son investigados para su aplicación en éste y otros procesos similares incluyen zeolitas que contienen hierro y una estructura parecida a la de los silicatos (sección 23.13), así como mezclas de $FeCl_3/SiO_2$, fotocatalizadores basados en $Pt/H_2SO_4/TiO_2$ y varias sales de vanadio.

Catálisis híbrida

Recientemente, se han empezado a investigar sistemas catalíticos que no pueden clasificarse como homogéneos ni como heterogéneos. La investigación se ha centrado en intentar reunir lo mejor de los dos sistemas: la alta selectividad de los catalizadores homogéneos unida a la fácil separación de los catalizadores heterogéneos. Este enfoque es referido algunas veces como una *heterogenización* de catalizadores homogéneos.

25.19 Catálisis por enlazado

Una técnica popular ha sido el **enlazado** de los catalizadores homogéneos a un soporte sólido; por ejemplo, un catalizador para la hidrogenación como el de Wilkinson puede unirse a una superficie de sílice mediante una cadena hidrocarbonada larga:



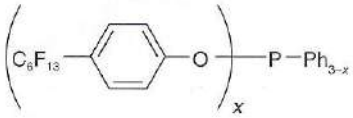
Cuando el monolito de sílice se sumerge en un disolvente, la posición catalítica que contiene rodio se comporta como si estuviera en disolución, y no se afecta su reactividad. La separación de los productos del catalizador sólo requiere la decantación del disolvente. Los precursores de sílices funcionalizadas que están disponibles comercialmente incluyen reactivos con sustituyentes amino-, acrilato-, alilo-, bencilo-, bromo-, cloro-, ciano-, hidroxi- yodo-, fenilo- estirilo- y vinilo-. Se pueden utilizar muchas reacciones relativamente simples para la síntesis de una gran cantidad de catalizadores reactivos (como el compuesto de fosfina que se muestra en el esquema anterior). Además de la sílice, también se ha usado poliestireno, polietileno, polipropileno y varios tipos de arcillas como soportes sólidos que han conducido a la exitosa heterogenización de muchas reacciones que dependen de la existencia de complejos metálicos solubles.

En algunos casos, la actividad de los catalizadores soportados es mayor que la de sus catalizadores análogos que no están soportados. Este perfeccionamiento se debe al aumento de la selectividad generada gracias a las demandas estéricas cuando las moléculas del reactivo se acercan a un catalizador que está sujeto a una superficie, o al incremento de las frecuencias de rotación del catalizador debidas a la protección que le da el soporte. Sin embargo, a menudo los catalizadores soportados tienden a perder su unión con el soporte y con ello reducen su actividad.

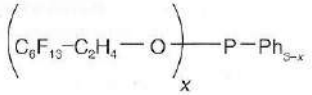
25.20 Sistemas bifásicos

Otro método popular que busca combinar lo mejor de los catalizadores homogéneos y heterogéneos hace uso de dos fases líquidas que no son miscibles entre sí a temperatura ambiente pero que sí lo son a temperaturas más altas. La existencia de fases inmiscibles acuosas y orgánicas junto con un compuesto que facilite la transferencia de reactivos entre las dos fases constituye un esquema conocido, mientras que otros dos sistemas muy útiles son los **líquidos iónicos** y el **sistema bifásico fluorado**.

27



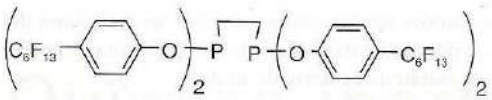
28



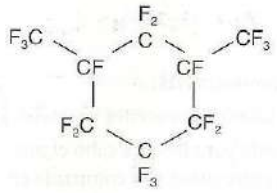
29

Los líquidos iónicos son, típicamente, derivados de cationes 1,3-dialquilimidazolio (**27**) con contraiones como $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ y $[CF_3SO_3]^-$. Estos sistemas tienen puntos de fusión menores (y generalmente por mucho) a 100° C, muy baja viscosidad, así como una presión de vapor efectiva de cero. Si se puede utilizar un catalizador que sea soluble preferentemente en la fase iónica (por ejemplo, con un catalizador iónico), se podrán usar disolventes orgánicos que sean inmiscibles para separar los productos orgánicos. Por ejemplo, en la hidroformilación de alquenos usando un catalizador de Rh con ligantes fosfino, cuando se emplea trifenilfosfina como ligante, el catalizador se extrae del líquido iónico junto con los productos; sin embargo, cuando se utiliza trifenilfosfina sulfonada iónica como ligante, el catalizador permanecerá en el líquido iónico y será posible separar los productos del catalizador de una forma completa. Debe recordarse que la fase del líquido iónico puede ser reactiva e inducir reacciones alternativas a las deseadas.

El sistema bifásico fluorado ofrece dos ventajas sobre el uso de fases acuosas/orgánicas: la fase fluorada no es reactiva, así que los grupos sensibles (como los grupos hidrolíticamente inestables) son estables en ella, además de que los dos tipos de disolventes utilizados (los polifluorados y los de hidrocarburos) no son miscibles a temperatura ambiente, pero sí a altas



30



31

temperaturas, lo cual genera un sistema homogéneo. Un catalizador que contenga grupos polifluorados será retenido de preferencia en el disolvente fluorado, mientras que los reactivos (y productos) serán preferentemente solubles en la fase hidrocarbonada. En la figura 25.29 se muestra el tipo de secuencia que se utiliza. La separación de los productos del catalizador se logra con sólo decantar un líquido del otro; empero, se han ideado varios sistemas de ligantes que hacen que los catalizadores sean solubles en las fases fluoradas. Típicamente, estos ligantes están basados en fosfinas, como (**28**), (**29**) y (**30**); además, se han preparado catalizadores con rodio y paladio con estos ligantes. Cuando se emplea un disolvente fluorado como el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (**31**), se puede hacer que éste sea miscible con fases orgánicas cuando se calienta a 70° C. En este disolvente se han llevado a cabo reacciones de hidrogenación (sección 25.3), de hidroformilación (sección 25.4) y de hidroboración.

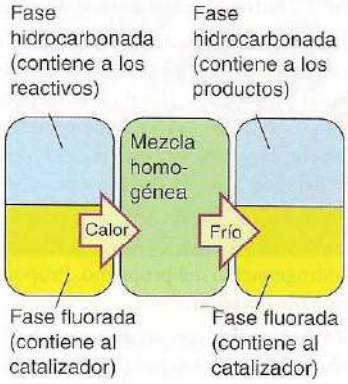


Figura 25.29 Secuencia del proceso aplicable cuando se utiliza con un catalizador difásico fluorado.

LECTURAS ADICIONALES

R. Whyman, *Applied organometallic chemistry and catalysis*. Oxford University Press (2001).

G.W. Parshall y S.D. Ittle, *Homogeneous catalysis*. Wiley, Nueva York (1992).

Véase H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger y R.M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1143, para una reseña en el tema del control de la tacticidad de los polímeros.

Para una buena revisión de la reacción de Stille que se lleva a cabo mediante el mecanismo general de las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, véase P. Espinet y A.M. Echavarren, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 4704.

Un tomo completo de una revista importante ha sido dedicado al estudio de catalizadores homogéneos soportados. Véase *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3215.

Los sistemas bifásicos fluorados se estudian en gran detalle en E.G. Hope y A.M. Stuart, *J. Fluorine Chem.*, 1999, **100**, 75.

Para una reseña acerca del desarrollo de catalizadores para la metátesis de alquenos, véase T.M. Trnka y R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18.

V. Ponec y G.C. Bond, *Catalysis by metal and alloys*. Elsevier, Amsterdam (1995). Un estudio exhaustivo respecto a las bases de la quimisorción y catálisis con metales.

R.D. Srivtava, *Heterogeneous catalytic science*. CRC Press, Boca Ratón (1988). Un compendio de métodos experimentales y varios procesos catalíticos heterogénos muy utilizados.

M. Bowker, *The basis and applications of heterogeneous catalysis*, Oxford Chemistry Primers 53. Oxford University Press (1998). Un documento en el que se trata de manera concisa el tema de la catálisis heterogénea.

J.M. Thomas y W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. VCH, Weinheim (1997). Una introducción fácil de leer sobre los principios fundamentales de la catálisis heterogénea, escrita por expertos de renombre internacional.

K.M. Neyman y F. Illas, "Theoretical aspects of heterogeneous catalysis: applications of density functional methods", en *Catalysis Today*, 2005, **105**, 15. Uso de métodos de modelaje aplicados a la catálisis heterogénea.

M.A. Keane, "Ceramics for catalysis", en *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**, 4661. Un resumen general acerca de la catálisis heterogénea ilustrado con el uso de tres métodos establecidos: (a) catálisis usando zeolitas; (b) convertidores catalíticos, y (c) celdas de combustible sólidas de óxido.

F.S. Stone, "Research perspectives during 40 years of the journal of catalysis", en *J. Catal.*, 2003, **216**, 2. Una perspectiva histórica del desarrollo de la catálisis.

EJERCICIOS

25.1 ¿Cuáles de los siguientes son ejemplos genuinos de catálisis y cuáles no? Explique su razonamiento: (a) la adición de H_2 a C_2H_4 cuando la mezcla se pone en contacto con platino finamente dividido; (b) la reacción de una mezcla gaseosa H_2/O_2 cuando se somete a la acción de un arco eléctrico, y (c) la combinación de N_2 gaseoso con litio metálico para dar LiN_3, que reacciona entonces con H_2O para producir NH_3 y LiOH.

25.2 Defina los términos: (a) frecuencia de rotación catalítica, (b) selectividad, (c) catálisis, (d) ciclo catalítico, y (e) soporte del catalizador.

25.3 Clasifique los siguientes procesos catalíticos como homogéneos o heterogéneos y presente sus argumentos: (a) el aumento de la rapidez de oxidación del $SO_2(g)$ por $O_2(g)$ a $SO_3(g)$ en presencia de NO(g); (b) la hidrogenación de un aceite vegetal líquido usando un catalizador de níquel finamente dividido, y (c) la conversión de una solución acuosa de D-glucosa a una mezcla racémica D / L, catalizada por HCl(ac).

25.4 Imagine que una compañía industrial le propone que desarrolle catalizadores para llevar a cabo los siguientes procesos a 80° C sin utilizar energía eléctrica ni radiación electromagnética:

(a) La descomposición de agua en H_2 y O_2.

(b) La descomposición de CO_2 en C y O_2.

(c) La combinación de N_2 con H_2 para producir NH_3.

(d) La hidrogenación de las dobles ligaduras en los aceites vegetales.

La compañía industrial construirá la planta para llevar a cabo el proceso y los beneficios serán compartidos entre usted y la compañía en igual proporción. ¿Cuál de estos procesos será más fácil de llevar a cabo, cuáles son candidatos posibles para ser investigados y cuáles no son razonables? Describa el fundamento químico que conduce a la decisión tomada en cada caso.

25.5 La adición de PPh_3 a una disolución del catalizador de Wilkinson, $[RhCl(PPh_3)_3]$, reduce la frecuencia de rotación catalítica de la hidrogenación del propileno. Proponga un mecanismo que explique esta observación.

25.6 Las rapideces de absorción de H_2 gaseoso (en $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$) por alquenos catalizada por $[RhCl(PPh_3)_3]$ en benceno y a 25° C son: hexeno, 2910; *cis*-4-metil-2-penteno, 990; ciclohexeno, 3160; 1-metilciclohexeno, 60. Sugiera el origen de esta tendencia e identifique cuál etapa de reacción resulta afectada en el mecanismo propuesto (figura 25.5).

25.7 La investigación mediante espectroscopia de infrarrojo de una mezcla de CO, H_2 y 1-buteno en condiciones apropiadas para la hidroformilación indica la presencia del compuesto (E) de la figura 25.8 en la mezcla de reacción; a su vez, estudios de la misma mezcla de reactivos en presencia de tributilfosfina con espectroscopia de infrarrojo no demostraron la existencia de (E) ni de ningún otro complejo sustituido con fosfina. ¿Qué sugiere la primera observación acerca del paso determinante de la reacción en ausencia de fosfina? Si asumimos que la secuencia de reacciones no cambia, ¿cuáles serán las posibles etapas determinantes de la reacción en presencia de tributilfosfina?

25.8 Demuestre que la reacción de MeCOOMe con CO en las condiciones establecidas en el proceso de Monsanto de la síntesis de ácido acético puede producir anhídrido acético.

25.9 Sugiera las razones por las cuales proceden las reacciones de: (a) polimerización por metátesis de alquenos con apertura de anillo, y (b) la reacción de metátesis de cierre de anillo.

25.10 (a) Partiendo del complejo mostrado en la figura 25.11 con *trans*-DHC═CHD en lugar del C_2H_4, suponga que el OH^- disuelto ataca desde el lado opuesto al metal. Haga un dibujo del compuesto resultante e indique su estereoquímica. (b) Asuma que el ataque al *trans*-DHC═CDH es por un ligante OH^- coordinado al Pd y dibuje la estereoquímica del compuesto resultante. (c) ¿Puede la estereoquímica diferenciar estas etapas propuestas en el proceso Wacker?

25.11 Las superficies de aluminosilicatos en las zeolitas actúan como ácidos fuertes de Brønsted, mientras que el gel de sílice es un ácido muy débil. (a) Dé una explicación para la elevada acidez causada por la presencia de Al^{3+} en una red de sílice. (b) Proporcione el nombre de otros tres iones que pueden aumentar la acidez de la sílice.

25.12 ¿Por qué los catalizadores de platino/rodio que se utilizan en los convertidores catalíticos de los automóviles están dispersos sobre una superficie de cerámica, en vez de usarse como películas metálicas delgadas?

25.13 Se ha observado que los alcanos intercambian átomos de hidrógeno por deuterio gaseoso cuando se encuentran sobre algunos catalizadores de platino. Cuando se expone 3,3-dimetilpentano en presencia de D_2 a un catalizador de platino y se observan los gases antes de que la reacción haya avanzado demasiado, el producto principal es $CH_3CH_2C(CH_3)_2CD_2CD_3$, además de que queda 3, 3-dimetilpentano sin reaccionar. Proponga un mecanismo de reacción que explique esta observación.

25.14 La eficiencia del platino como catalizador de la reacción $2H^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ disminuye en gran medida en presencia de CO. Sugiera una explicación a esto.

PROBLEMAS

25.1 Evalúe si los siguientes enunciados son ciertos y proporcione las correcciones pertinentes si son necesarias: (a) un catalizador incluye una nueva trayectoria de reacción con una entalpía de activación menor; (b) como la energía libre de Gibbs es más favorable para una reacción catalítica, el rendimiento del producto obtenido por catálisis es mayor; (c) un ejemplo de un catalizador homogéneo es el de Ziegler-Natta, preparado a partir de $TiCl_4(l)$ y $Al(C_2H_5)_3(l)$, y (d) la clave de una actividad catalítica elevada reside en tener energías libres de Gibbs muy favorables para la unión de los reactivos y de los productos a catalizadores homogéneos o heterogéneos.

25.2 Puede ocurrir que un catalizador no sólo disminuya la entalpía de activación, sino que también ocasione un cambio significativo en la entropía de activación. Estudie este fenómeno. (Véase A. Haim, *J. Chem., Educ.*, 1989, **66**, 731.)

25.3 La adición de promotores puede aumentar en gran medida la rapidez de una reacción catalizada. Describa cómo los promotores permiten competir al proceso Cativa basado en iridio con el de la carbonilación del metanol, basado en rodio. (Véase A. Haynes, P.M. Maitlis, G.E. Morris, G.J. Sunley, H. Adams y P.W. Badger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2847.)

25.4 Cuando no existe evidencia directa de un mecanismo, los investigadores suelen recurrir a analogías con sistemas semejantes. Describa cómo J.E. Bäckvall, B. Åkermark y S.O. Ljunggren (*J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2411) infirieron el ataque de agua no coordinada sobre η^2-C_2H_4 en el proceso Wacker.

25.5 Aunque muchos de los catalizadores enantioselectivos requieren la coordinación previa a un sustrato, éste no siempre es el caso. Utilice el ejemplo de la epoxidación asimétrica para demostrar la validez de este enunciado e indique las ventajas que estos catalizadores pueden tener ante aquellos que requieren la precoordinación a un sustrato. (Véase M. Palucki, N.S. Finney, P.J. Pospisil, M.L. Güler, T. Ishida y E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 948.)

25.6 Discuta la selectividad de la forma de las moléculas en los procesos catalíticos que se llevan a cabo con zeolitas.

25.7 Discuta las aplicaciones y los mecanismos de los catalizadores de oxidación y amoxidación, como el molibdato de bismuto. (Véase, por ejemplo, R.K. Grasselli, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 216.)

25.8 Tomando como ejemplo el uso del $(Ni(POEt)_3)_4$ en la isomerización de alquenos, discuta las ventajas que tiene emplear un soporte sólido en la catálisis. (Véase A.J. Seen, *J. Chem. Educ.*, 2004, **81**, 383 y K.R. Birdwhistell y J. Lanza, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 579.)

Química inorgánica biológica

26

Los organismos han aprovechado las propiedades químicas de los elementos en formas importantes, proporcionando ejemplos de especificidades de coordinación que son mucho más altas que las observadas en compuestos simples. En este capítulo se describe cómo diversos elementos son tomados selectivamente por células distintas y compartimentos intracelulares y las diversas maneras en que son aprovechados. Se explican las estructuras y funciones de complejos y materiales que se forman en el ambiente biológico en el contexto de la química revisada a lo largo del texto.

La química inorgánica biológica (*química bioinorgánica*) es el estudio de los elementos *inorgánicos* que se utilizan en biología. El principal objeto de estudio son los iones metálicos, en los cuales se tiene interés por su interacción con ligantes biológicos (estructura y dinámica) y las propiedades químicas importantes que son capaces de mostrar e impartir a un organismo. Estas propiedades incluyen las uniones de los ligantes, la catálisis, la señalización, la regulación, la sensación, la defensa y el soporte estructural.

Organización de las células

Para apreciar el papel que desempeñan los elementos (diferentes del C, H, O y N) en la estructura y funcionamiento de los organismos se necesita conocer un poco acerca de la organización del "átomo" de la biología, que es la célula, y sus "partículas fundamentales", los organelos que la constituyen.

26.1 Estructura física de las células

Puntos clave: Los organelos y las células vivientes están rodeados por membranas; las concentraciones de elementos específicos pueden variar en forma importante entre diversos compartimentos debido a las acciones de las bombas de iones y canales de acceso.

Las células, que son la unidad básica de cualquier organismo viviente, van en complejidad desde los tipos más simples encontrados en los procariotes (bacterias y organismos parecidos a las bacterias clasificadas actualmente como arqueas o arqueobacterias) hasta los ejemplos mucho mayores y más complejos hallados en los eucariotes (que incluyen animales y plantas). Las principales características de estas células se ilustran en el modelo genérico mostrado en la figura 26.1. Las membranas son cruciales para todas las células al actuar como barreras ante el agua y los iones y hacer posible la manipulación de todas las especies móviles y de las corrientes eléctricas. Las membranas consisten en una capa doble de lípidos, de aproximadamente 4 nm de espesor, entre las que se encuentran moléculas de proteínas y otros componentes. Las membranas de doble capa tienen una resistencia lateral muy grande, pero son fáciles de plegar. Las largas cadenas de hidrocarburos de los lípidos hacen a la membrana interior muy hidrofóbica e impermeable a los iones, que deben viajar a través de canales específicos, bombas y otros receptores proporcionados por proteínas especiales de las membranas. La estructura de una célula también depende de la presión osmótica, que se mantiene por medio de altas concentraciones de solutos, incluidos iones, importados durante el transporte activo generado por las bombas.

Las células procarióticas constan de una fase acuosa encerrada, el **citoplasma**, que contiene el DNA y la mayoría de los materiales utilizados y transformados en las reacciones bioquímicas. Las bacterias se clasifican según si están envueltas por una única membrana o si tienen un espacio acuoso intermedio adicional, el **periplasma**, entre las membranas exterior y citoplásmica, y se conocen como **Gram-positivas** o **Gram-negativas**, respectivamente, lo cual depende de su

Organización de las células
26.1 Estructura física de las células
26.2 Composición inorgánica de las células

Transporte, transferencia y transcripción
26.3 Transporte de sodio y potasio
26.4 Proteínas señalizadoras de calcio
26.5 El zinc en la transcripción
26.6 Almacenamiento y transporte selectivo del hierro
26.7 Almacenamiento y transporte de oxígeno
26.8 Transferencia electrónica

Procesos catalíticos
26.9 Catálisis ácido–base
26.10 Enzimas que se encargan del H_2O_2 y el O_2
26.11 Reacciones de las enzimas que contienen cobalto
26.12 Enzimas de molibdeno y tungsteno

Ciclos biológicos
26.13 El ciclo del nitrógeno
26.14 El ciclo del hidrógeno

Sensores
26.15 Proteínas de hierro como sensores
26.16 Proteínas que detectan niveles de Cu y Zn

Biomineralización

La química de los elementos en medicina
26.17 Terapia de quelación
26.18 Tratamiento del cáncer
26.19 Medicamentos antiartríticos
26.20 Agentes imagenológicos

Perspectivas
26.21 Contribuciones de los elementos individuales
26.22 Direcciones futuras

LECTURAS ADICIONALES
EJERCICIOS
PROBLEMAS

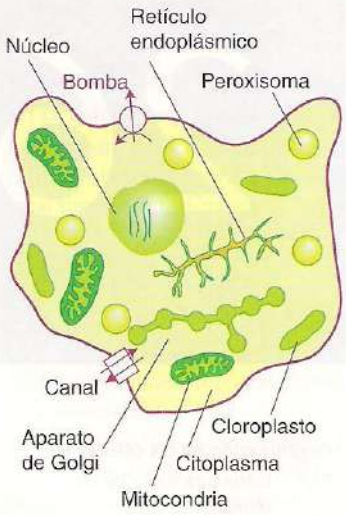


Figura 26.1. Esquema de una célula eucariótica genérica que muestra la membrana celular, varios tipos de compartimentos (organelos) y los canales y bombas de la membrana que controlan el flujo de iones entre los compartimentos.

respuesta a una prueba de tinte con violeta de genciana. El citoplasma de las células eucarióticas, mucho más extenso, contiene subcompartimentos (también encerrados dentro de las dobles capas de lípidos) conocidos como **organelos**, que tienen funciones altamente especializadas. Los organelos incluyen el **núcleo** (que alberga al DNA), las **mitocondrias** ("células combustibles" que llevan a cabo la respiración oxidativa), los **cloroplastos** ("fotocélulas" que aprovechan la energía luminosa), el **retículo endoplásmico** (para la síntesis de proteínas), los aparatos de **Golgi** (vesículas que contienen proteínas para exportar), **lisosomas** (que contienen enzimas degradantes y ayudan a la célula a deshacerse de los desperdicios), **peroxisomas** (que eliminan al dañino peróxido de hidrógeno) y otras zonas de procesamiento especializado.

26.2 Composición inorgánica de las células

Puntos clave: Los elementos biológicos principales son oxígeno, hidrógeno, carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, sodio, magnesio, calcio y potasio. Los elementos traza incluyen muchos metales *d*, así como selenio, yodo, silicio y boro.

La tabla 26.1 contiene una lista de muchos de los elementos que, hasta donde se conoce, utilizan los sistemas vivientes, aunque no necesariamente las formas vivientes superiores. Se usan todos los elementos $2p$ y $3p$, excepto el Be, el Al y los gases nobles, así como la mayoría de los elementos $3d$, mientras que el Br, el I, el Mo y el W son los únicos elementos pesados de los que se ha confirmado a la fecha que tienen una función biológica. Varios otros, como el Li, el Tc, el Pt y el Au tienen aplicaciones importantes y cada vez mejor entendidas en la medicina.

Los elementos biológicamente esenciales pueden dividirse en dos clases generales: elementos **abundantes** y elementos **traza**. Aunque la tabla 26.1 proporciona una buena idea de las cantidades biológicas de los diferentes elementos, los niveles varían considerablemente entre diversos organismos y entre distintos componentes de los organismos. Por ejemplo, el Ca desempeña un papel escaso en microorganismos, pero es abundante en formas vivientes superiores, mientras que el uso del Co por organismos superiores depende de su incorporación en un cofactor especial (cobalamina) por los microorganismos. Existe probablemente un requisito universal de K, Mg, Fe y Mo. El vanadio lo utilizan plantas y animales inferiores, así como algunas bacterias. El níquel es esencial para la mayoría de microorganismos y es usado por las plantas, pero no existe evidencia de alguna función directa en animales. El uso biológico de diferentes

Tabla 26.1 Concentraciones aproximadas (mol dm^{-3}), cuando se conocen, de elementos (diferentes del C, H, O, N, P, S, Se, Br, I, B, Si y W) en distintas zonas biológicas.

Elemento	Fluidos externos (agua de mar)	Iones libres en fluidos externos (plasma sanguíneo)	Citoplasma (iones libres)	Comentarios acerca del estatus en la célula
Na	$> 10^{-1}$	10^{-1}	$< 10^{-2}$	No ligado
K	10^{-2}	4×10^{-3}	$\leq 3 \times 10^{-1}$	No ligado
Mg	$> 10^{-2}$	10^{-3}	$\approx 10^{-3}$	Ligado débilmente como complejo de ATP
Ca	$> 10^{-3}$	10^{-3}	$\approx 10^{-7}$	Concentrado en algunas vesículas
Cl	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	No ligado
Fe	10^{-17} (Fe (III))	10^{-16} (Fe (III))	$< 10^{-7}$ (Fe (II))	Demasiado Fe no ligado es tóxico (química de Fenton) dentro y fuera de las células
Zn	$< 10^{-8}$	10^{-9}	$< 10^{-11}$	Ligado totalmente, pero puede ser intercambiable
Cu	$< 10^{-10}$ (Cu (II))	10^{-12}	$< 10^{-15}$ (Cu (I))	Ligado totalmente, no móvil. La mayoría fuera del citoplasma
Mn	10^{-9}		$\approx 10^{-6}$	Mayor en cloroplastos y vesículas
Co	10^{-11}		$< 10^{-9}$	Ligado totalmente (cobalamina)
Ni	10^{-9}		$< 10^{-10}$	Ligado totalmente
Mo	10^{-7}		$< 10^{-7}$	Ligado en su mayoría

elementos se basa fundamentalmente en su disponibilidad, por ejemplo el Zn tiene un uso amplio (y, junto con el Fe, se encuentra entre los elementos traza biológicos más abundantes), mientras que el Co (un elemento comparativamente raro) está restringido en esencia a la cobalamina. La atmósfera inicial (hace unos 2.3 Ga)[1], que era muy reductora, permitió al Fe estar disponible libremente como sales solubles de Fe(II), mientras que el Cu estaba atrapado como sulfuros insolubles (así como el Zn). De hecho, el Cu no se encuentra en las arqueas (que se piensa iniciaron en tiempos preoxigénicos), incluidas las hipertermófilas, organismos que son capaces de sobrevivir a temperaturas por encima de los 100° C. Estos organismos se encuentran en ventilas hidrotérmicas de mares profundos y géyseres terrestres y son buenas fuentes de enzimas que contienen W, el elemento esencial para la vida más pesado que se conoce. El hallazgo de que el W, el Co y la mayoría del Ni son utilizados únicamente por las formas de vida más primitivas refleja probablemente su papel especial en las etapas tempranas de la evolución.

(a) Compartimentalización

Punto clave: Diversos elementos son segregados fuertemente dentro y fuera de una célula y a lo largo de distintos compartimentos internos.

La **compartimentalización** es la distribución de los elementos dentro y fuera de una célula y entre compartimentos internos diferentes. El mantenimiento de niveles iónicos constantes en diversas zonas biológicas es un ejemplo de *homeostasis* y se consigue como resultado de las barreras que forman las membranas ante el flujo pasivo de iones. Un ejemplo es la gran diferencia en concentración de iones K^+ y Na^+ a través de las membranas de las células. En el citoplasma, la concentración de K^+ puede ser tan alta como 0.3 M, mientras que fuera es usualmente menor a 5×10^{-3} M. En contraste, el Na^+ es abundante fuera de una célula, pero escaso dentro de ella; de hecho, la baja concentración intracelular del Na^+, que tiene un enlace característicamente débil con los ligantes, significa que tiene pocos papeles específicos en bioquímica. Otro ejemplo importante es el Ca^{2+}, que se encuentra casi ausente del citoplasma (su concentración está por debajo de los 1×10^{-7} M), aunque es un catión común en el medio ambiente extracelular y se halla concentrado en ciertos organelos, como las mitocondrias. El hecho de que el pH pueda también variar fuertemente entre los distintos compartimentos tiene implicaciones importantes, debido en particular a que sostener un gradiente protónico transmembránico es una característica clave en la fotosíntesis y la respiración.

Las distribuciones de Cu y Fe proporcionan otro ejemplo: las enzimas de Cu son usualmente **extracelulares**, esto es, se sintetizan en la célula y se secretan fuera de ella, donde catalizan reacciones que involucran O_2. En contraste, las enzimas de Fe están contenidas dentro de la célula. Esta diferencia puede explicarse con base en que los estados inactivos atrapados de dichos elementos son Fe(III) y Cu(I) (o incluso Cu metálico) y los organismos han enfrentado la conveniencia de conservar al Fe en un ambiente relativamente reductor y al Cu en un ambiente relativamente oxidante.

La absorción selectiva de iones metálicos tiene aplicaciones industriales potenciales, dado que muchos organismos y órganos concentran elementos particulares. Así, las células del hígado son una buena fuente de cobalamina[2] (Co) y la leche es rica en Ca; a su vez, ciertas bacterias acumulan Au y, por tanto, proporcionan una forma inusual de obtener este metal precioso. La compartimentalización es un factor importante en el diseño de complejos metálicos y se utiliza en medicina (secciones 26.17–26.20).

El tamaño tan pequeño de las bacterias y los organelos genera un tema interesante acerca de la escala, dado que las especies presentes a muy bajas concentraciones en muy pequeñas regiones pueden representarse únicamente por unos pocos átomos individuales o moléculas. Por ejemplo, el citoplasma en una célula bacterial de volumen 10^{-15} dm^3 con pH = 6 contiene menos de 1 000 iones H^+ "libres". De hecho, cualquier elemento presente nominalmente con menos de 1 nmol dm^{-3} puede estar ausente en casos individuales. La palabra *libre* es significativa, particularmente para iones metálicos como el Zn^{2+}, que son altos en las series de Irving–Williams; incluso una célula eucariótica con una concentración total de Zn de 0.1 mmol dm^{-3} puede contener muy pocos iones Zn^{2+} no complejados.

[1] Las evidencias geoquímica y geológica actual datan el surgimiento de O_2 atmosférico alrededor de hace unos 2.2 y 2.4 Ga. Es posible que este gas haya surgido de las primeras acciones catalíticas del cluster de Mn fotosintético descrito en la sección 26.10.

[2] En nutrición, los complejos comunes de cobalamina que se ingieren se conocen como vitamina B_{12}.

Dos asuntos importantes surgen en el contexto de la compartimentalización. En primer lugar, el proceso requiere energía, dado que los iones deben bombearse contra un gradiente de potencial químico; sin embargo, una vez que se establece una diferencia de concentración, existe una diferencia en potencial eléctrico a través de la membrana que divide las dos regiones. Por ejemplo, si las concentraciones de iones K^+ en cualquiera de los lados de una membrana son $[K^+]_{dentro}$ y $[K^+]_{fuera}$, la contribución al diferencial de potencial a través de la membrana será

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K^+]_{dentro}}{[K^+]_{fuera}} \quad (1)$$

Esta diferencia en potencial eléctrico es una manera de almacenar energía, que se libera cuando los iones fluyen de nuevo a sus concentraciones naturales. En segundo lugar, el transporte selectivo de iones debe ocurrir a través de canales iónicos hechos con proteínas que están entre las membranas, algunas de las cuales liberan iones al recibir una señal eléctrica o química mientras que otras, los **transportadores** y las **bombas**, transfieren iones en contra del gradiente de concentración al utilizar energía proporcionada por la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP). La selectividad de estos canales se ejemplifica por el transporte altamente discriminatorio del K^+ a diferencia del Na^+ (sección 26.3).

Es importante observar que las proteínas, que son los sitios más importantes para la coordinación iónica de los metales, no son especies permanentes, sino que son degradadas incesablemente por las enzimas (proteasas), liberando tanto aminoácidos como iones metálicos con el fin de aportar materiales para nuevas moléculas.

Ejemplo 26.1 Evaluación del papel que desempeñan los iones fosfato

El fosfato es el anión pequeño más abundante en el citoplasma. ¿Qué implicaciones tiene esta abundancia para la bioquímica del Ca^{2+}?

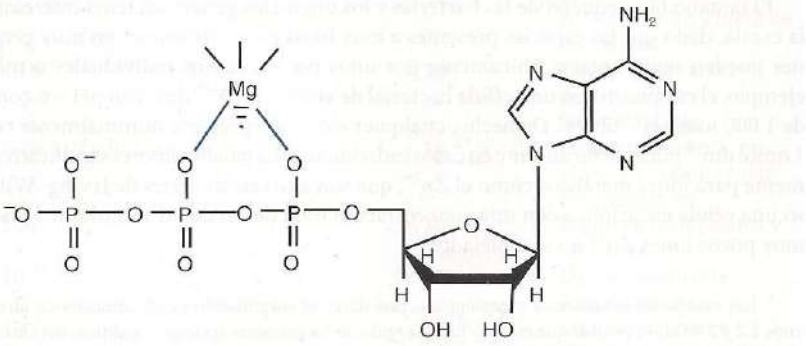
Respuesta La solubilidad del $Ca_3(PO_4)_2$ es muy baja, por lo que se precipitará dentro de la célula si la concentración de Ca^{2+} sube por encima de un valor crítico.

Autoevaluación 26.1 ¿Cabe esperar que el Fe(II) se encuentre presente en la célula como iones no complejados?

(b) Posiciones biológicas de coordinación metálica

Puntos clave: Las posiciones de enlace principales para los iones metálicos son proporcionados por los aminoácidos que forman a las moléculas de proteínas; las posiciones de unión van desde los carbonilos peptídicos del esqueleto a las cadenas laterales que proporcionan complejaciones más específicas; a su vez, los ácidos nucleicos y los grupos cabeza de los lípidos usualmente coordinan iones metálicos mayores.

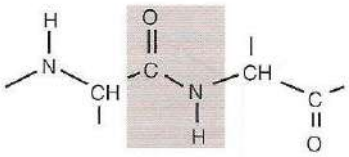
Los iones metálicos se coordinan a proteínas, ácidos nucleicos, lípidos y otras moléculas. Por ejemplo, el ATP es un ácido tetraprótico y se encuentra siempre como su complejo de Mg^{2+} (**1**), y el DNA se estabiliza por la coordinación débil del K^+ y el Mg^{2+} a sus grupos fosfato, pero se desestabiliza por la unión de iones metálicos blandos como el Cu(I) a las bases. Los ribosomas pueden representar una etapa importante en la evolución temprana de las formas vivientes y son moléculas catalíticas compuestas de ARN y Mg^{2+}. El enlace del Mg^{2+} a los grupos cabeza de los



1 Complejo Mg–ATP

fosfolípidos es importante para la estabilización de las membranas. Existen varios ligantes pequeños importantes, aparte del agua y los aminoácidos libres, que incluyen el sulfuro, el sulfato, el carbonato, el cianuro, el monóxido de carbono y el monóxido de nitrógeno, así como ácidos orgánicos como el citrato, que forma un complejo polidentado con el Fe(III) razonablemente fuerte.

Recordando los conceptos básicos de química, una *proteína* es un polímero con una secuencia específica de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos (2). Una proteína *pequeña* se considera generalmente aquella cuya masa molar se encuentra por debajo de los 20 kDa, mientras que una proteína *grande* es la que tiene una masa molar por encima de los 100 kDa. Los principales aminoácidos se encuentran en la tabla 26.2. Las proteínas se sintetizan (en un proceso llamado **traslación**) en un organelo especial llamado *ribosoma*, y puede procesarse adicionalmente por **modificación postraslacional**, que es un cambio realizado a la estructura de la proteína, que incluye la unión de **cofactores** como los iones metálicos.



2 Unión peptídica

Las **metaloproteínas**, que son proteínas que contienen uno o más iones metálicos, desarrollan una amplia variedad de funciones específicas. Estas funciones incluyen la oxidación y la reducción (para las que los elementos más importantes son Fe, Mn, Cu y Mo), reacciones de transposición basadas en radicales y transferencia del grupo metilo (Co), hidrólisis (Zn, Fe, Mg, Mn y Ni) y procesamiento de DNA (Zn). Se requieren proteínas especiales para el transporte y almacenamiento de átomos metálicos diferentes. La acción del Ca^{2+} consiste en alterar la conformación de una proteína (su forma) como etapa para la señalización celular (término utilizado para describir la transferencia de información entre y dentro de las células). Estas proteínas se conocen normalmente como **proteínas metálicas activadas por iones**. El enlace de hidrógeno entre la cadena principal de –NH y los grupos CO de diferentes aminoácidos llevan a la **estructura secundaria** (figura 26.2). Las regiones α-**hélice** de un polipéptido proporcionan movilidad (como resortes o tornillos) y son importantes para convertir procesos que suceden en un sitio metálico en cambios conformacionales; en contraste, una región β-**laminar** confiere rigidez y puede proporcionar deformaciones para modificar las propiedades del ion metálico. La estructura secundaria viene determinada en gran medida por la secuencia de aminoácidos; así, la α-hélice está favorecida por cadenas que contienen alanina y lisina pero se desestabiliza con la glicina y la prolina. Una proteína que carece de su cofactor (como los iones metálicos requeridos para la actividad normal) se denomina **apoproteína**, mientras que una enzima con un complemento completo de cofactores se conoce como **holoenzima**.

Un factor importante que influye en la coordinación de los iones metálicos en las proteínas es la energía requerida para localizar una carga eléctrica dentro de un medio de baja permitividad. En una primera aproximación, las moléculas de proteína pueden considerarse gotas de aceite en las que el interior tiene una permitividad relativa mucho más baja (alrededor de 4) que el agua (alrededor de 78). Esta diferencia conduce a una fuerte tendencia a preservar la neutralidad eléctrica en el sitio metálico y, por tanto, influir en la química redox y la acidez de Brønsted de sus ligantes.

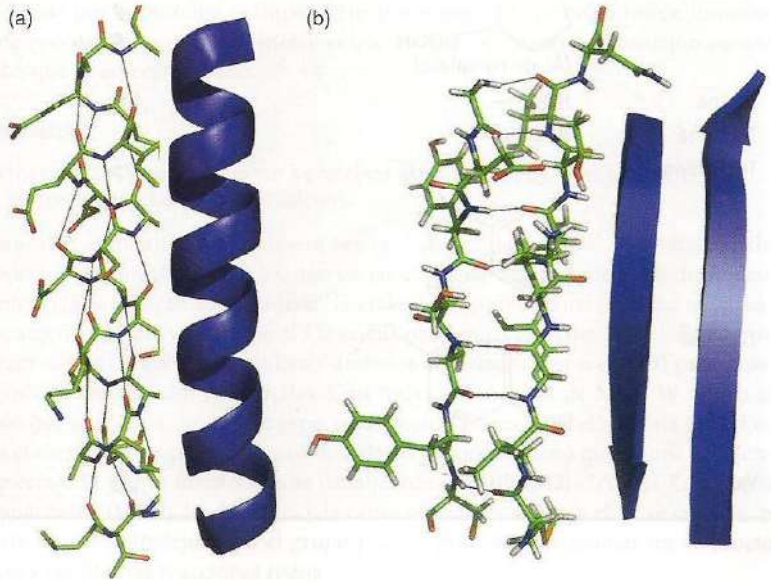
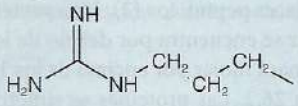
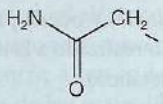
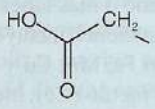
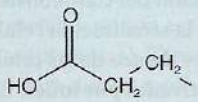
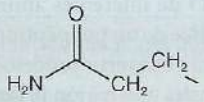
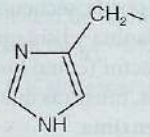
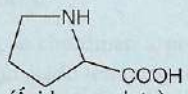
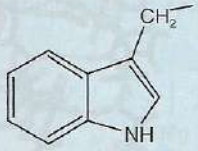
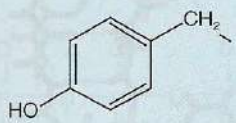
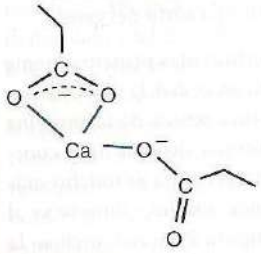


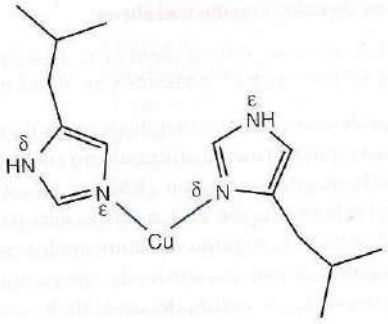
Figura 26.2 Regiones más importantes de la estructura secundaria: (a) α-hélice, (b) β-lámina, mostrando el enlace de hidrógeno entre los grupos amida y carbonilo de la cadena principal y sus representaciones correspondientes.

Tabla 26.2 Aminoácidos y sus códigos

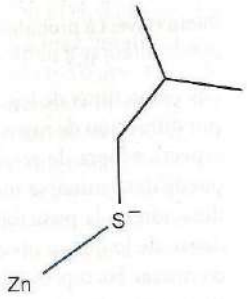
Aminoácido, $R–CH(NH_2)COOH$	R–	Abreviación de tres letras	Abreviación de una letra
Alanina	$CH_3–$	Ala	A
Arginina		Arg	R
Asparagina		Asn	N
Ácido aspártico		Asp	D
Cisteína	$HSCH_2–$	Cys	C
Ácido glutámico		Glu	E
Glutamina		Gln	Q
Glicina	H–	Gly	G
Histidina		His	H
Isoleucina	$CH_3CH_2CH(CH_3)–$	Ile	I
Leucina	$(CH_3)_2CHCH_2–$	Leu	L
Lisina	$NH_2(CH_2)_4–$	Lys	K
Metionina	$CH_3SCH_2CH_2–$	Met	M
Fenilalanina	$C_6H_5CH_2–$	Phe	F
Prolina	 (Ácido completo)	Pro	P
Serina	$HOCH_2–$	Ser	S
Treonina	$HOCH(CH_3)–$	Thr	T
Triptofano		Trp	W
Tirosina		Tyr	Y
Valina	$(CH_3)_2CH–$	Val	V



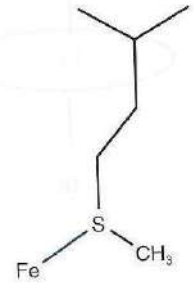
3 Coordinación Ca^{2+}



4 Coordinación Cu–imidazol

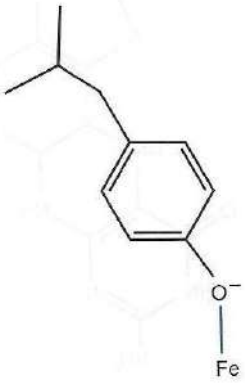


5 Coordinación Zn–cisteína



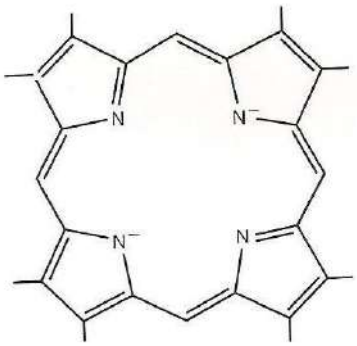
6 Coordinación Fe–metionina

Todos los residuos de aminoácido pueden utilizar sus carbonilos peptídicos (o sus N-amidas) como grupo donador, pero la cadena lateral usualmente proporciona una coordinación más selectiva. En referencia a la tabla 26.2 y a partir de la explicación de la sección 4.10, se pueden reconocer grupos donadores que son químicamente duros o blandos y que, por tanto, confieren una particular afinidad para iones metálicos específicos. El aspartato y el glutamato proporcionan cada uno un grupo carboxilato duro y pueden utilizar uno o ambos átomos de O como donadores (**3**). La capacidad del Ca^{2+} para tener un número de coordinación alto y su preferencia por donadores duros es tal que ciertas proteínas de enlace de Ca^{2+} también contienen los aminoácidos inusuales γ-carboxiglutamato e hidroxiaspartato (generados por modificación postraslacional), que proporcionan funcionalidades adicionales para mejorar el enlace. La histidina, que tiene un grupo imidazol con dos sitios de coordinación, el átomo ε–N (más común) y el átomo δ–N, es un ligante importante para el Fe, el Cu y el Zn (**4**). La cisteína tiene un átomo de S de tiol que se espera que sea no protonado (tiolato) cuando se involucra en la coordinación metálica; es un ligante para el Fe, el Cu y el Zn (**5**), así como para metales tóxicos como el Cd y Hg. La metionina contiene un donador tioéter S blando que estabiliza el Fe(II) y el Cu(I) (**6**). La tiroxina puede desprotonarse para proporcionar un átomo donador fenolato O que es un buen ligante para el Fe(III) (**7**). La selenocisteína (un aminoácido con codificación especial en el que el Se reemplaza al S) se ha identificado también como ligante. Una forma modificada de la glicina, en la que la cadena lateral $—NH_2$ ha reaccionado con una molécula de CO_2 para producir un carbamato, se encuentra como ligante con el Mg en la enzima fotosintética conocida comercialmente como rubisco (sección 26.9).



7 Coordinación Fe–tirosina

Las estructuras primaria y secundaria de una molécula polipéptida pueden obligar a geometrías de coordinación metálicas inusuales que rara vez se encuentran en complejos pequeños. La deformación inducida por la proteína es importante; por ejemplo, la proteína puede imponer una geometría de coordinación en el ion metálico que asemeja al estado de transición para el proceso particular que se está ejecutando.

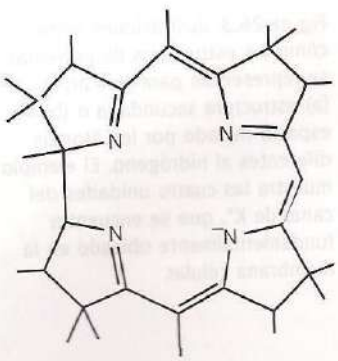


8 Porfirina^{2-}

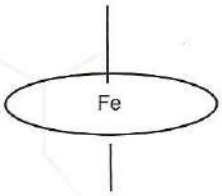
(c) Ligantes especiales

Punto clave: Los iones metálicos pueden unirse a proteínas por medio de ligantes orgánicos especiales como las porfirinas y los pterina-ditiolenos.

El grupo porfirino (**8**) se identificó por primera vez en la hemoglobina (Fe) y un macrociclo similar se encuentra en la clorofila (Mg). Existen varias clases de este macrociclo hidrofóbico, cada uno diferente en la naturaleza de las cadenas laterales. El ligante corrina (**9**) tiene un tamaño de anillo ligeramente menor y coordina al Co en la cobalamina (sección 26.10). En vez de mostrar estos macrociclos completos, se utilizan símbolos abreviados como en (**10**) para mostrar los complejos que forman con los metales. Casi todas las enzimas de Mo y W tienen el metal coordinado por medio de un ligante especial conocido como molibdopterina (**11**). Los donadores hacia el metal son un par de átomos de S de un grupo ditioleno que se une covalentemente a una pterina. El grupo fosfato se une usualmente a una base nucleósida X, como la 5′-difosfato de guanosina (GDP). Se desconoce la causa por la que el Mo y el W se coordinan por medio de este ligante complejo, pero el grupo pterina podría proporcionar un conducto electrónico bueno y facilitar las reacciones redox.



9 Corrina$^-$



10

11 Molibdopterina como ligante

(d) Estructuras de los sitios de coordinación metálicos

Punto clave: La probabilidad de que una proteína coordine un tipo particular de centro metálico puede inferirse a partir de la secuencia de aminoácidos y en última instancia a partir del gene.

Las estructuras de los sitios de coordinación metálicos han sido determinadas principalmente por difracción de rayos X (ahora mayormente utilizando un sincrotrón, sección 6.1) y a veces por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).[3] La estructura básica de la proteína puede determinarse incluso si la resolución es demasiado baja para revelar detalles de la coordinación en la posición del metal. El conjunto de aminoácidos en una proteína es mucho más denso de lo que se observa comúnmente por medio de representaciones simples, como se ve al comparar las representaciones de la estructura del canal de K^+ en la figura 26.3. Así, incluso la sustitución de un aminoácido que está lejos de un centro metálico puede dar lugar a cambios estructurales significativos en su esfera de coordinación y ambiente inmediato. De interés especial son los canales o hendiduras que permiten a un sustrato el acceso *selectivo* a una posición activa, rutas para transferencia electrónica de largo alcance (centros metálicos posicionados a distancias menores de 1.5 nm), rutas para transferencia protónica de largo alcance (que incluyen cadenas de grupos básicos como carboxilatos y moléculas de agua cercanas entre sí, usualmente a menos de 0.3 nm) y canales para pequeñas moléculas gaseosas (que pueden revelarse si se coloca el cristal bajo Xe, que es un gas rico en electrones).

Ejemplo 26.2 Interpretación de ambientes de coordinación de iones metálicos

Los complejos simples de Cu(II) tienen de cuatro a seis ligantes con geometrías dipiramidal trigonal o tetragonal, mientras que los complejos simples de Cu(I) tienen cuatro o menos ligantes, y geometrías que van desde la tetraédrica hasta la lineal. Prediga cómo una proteína de unión con Cu se modificará de forma que el Cu pueda actuar como un sitio eficiente de transferencia electrónica.

Respuesta Un sitio de transferencia electrónica eficiente y rápida es aquel para el cual la energía de reorganización es pequeña. La proteína obliga al átomo de Cu a tener una geometría de coordinación que es incapaz de sufrir alteraciones significativas entre los estados de Cu(II) y Cu(I) (véase sección 26.8).

Autoevaluación 26.2 En ciertos cofactores de clorofila, el Mg está coordinado axialmente por medio de un ligante de metionina–S. ¿Por qué se alcanza esta elección inusual de coordinación en una proteína?

Otros métodos físicos descritos en el capítulo 6 proporcionan menos información de la estructura global, pero son útiles para identificar ligantes. Así, la espectroscopia por resonancia paramagnética electrónica (EPR) es muy importante para estudiar metales *d*, especialmente los

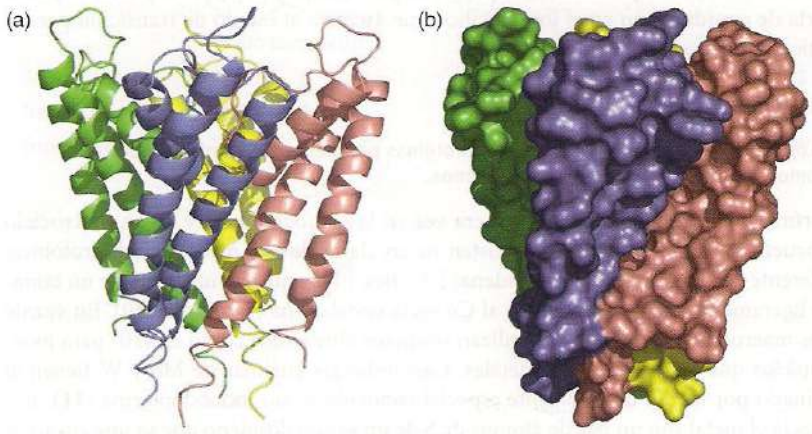


Figura 26.3 Ilustraciones sobre cómo las estructuras de proteínas se representan para revelar: (a) estructura secundaria o (b) el espacio llenado por los átomos diferentes al hidrógeno. El ejemplo muestra las cuatro unidades del canal de K^+, que se encuentra fundamentalmente ubicado en la membrana celular.

[3] Las coordenadas atómicas de proteínas y otras moléculas biológicas grandes se almacenan en un lugar público conocido como Banco de Datos de Proteínas. Cada conjunto de coordenadas correspondientes a una determinación estructural particular se identifica por su *código pdb*. Diversos paquetes de software están disponibles para construir y examinar estructuras de proteínas generadas a partir de estas coordenadas.

involucrados en la química redox, dado que al menos un estado de oxidación suele tener un electrón desapareado. El uso de RMN se limita a proteínas menores a 20–30 kDa, dado que las rapideces de caída para proteínas más grandes son demasiado bajas y las resonancias de ^1H son demasiado anchas para observar, a no ser que se alejen de la región normal (1–10 ppm) debido a la presencia de un centro metálico paramagnético. La espectroscopia extendida de estructura fina por absorción de rayos X (EXAFS) puede proporcionar información estructural acerca de las posiciones metálicas en muestras sólidas amorfas, incluidas soluciones congeladas. La espectroscopia infrarroja se limita en esencia a ligantes como el CO y el CN, y la espectroscopia de resonancia Raman es muy útil cuando el centro metálico tiene transiciones electrónicas fuertes, como ocurre con las porfirinas de Fe. La espectroscopia de Mössbauer desempeña un papel especial en estudios de sitios con Fe. Tal vez el reto más grande lo representa el Zn^{2+}, dado que tiene una configuración d^{10} que no proporciona señales electrónicas o magnéticas útiles.

Los sitios de enlace de los iones metálicos pueden predecirse a partir de la secuencia genética. El desarrollo de la **bioinformática** es importante, dado que muchas proteínas que enlazan iones metálicos o tienen un cofactor que contiene un metal aparecen en niveles celulares por debajo de los normalmente detectables por análisis y aislamiento. Una secuencia particularmente común del genoma humano codifica el llamado **dominio del dedo de Zn**, que identifica proteínas involucradas en el enlace del DNA (sección 26.5). En forma similar, se puede predecir si la proteína codificada puede enlazar Cu, Ca y porfirina–Fe o diferentes tipos de clusters de Fe–S. El gen puede protonarse y la proteína para la que se codifica puede producirse en cantidades lo suficientemente grandes por medio de una *sobreexpresión* en anfitriones adecuados, como la bacteria intestinal común *Escherichia coli* o en levaduras, para permitir que sea caracterizada. Es más, el uso de ingeniería genética para alterar los aminoácidos en una proteína es un principio poderoso de la química bioinorgánica. Esta técnica a menudo facilita la identificación de los ligantes a iones metálicos particulares y la participación de otros residuos esenciales para las funciones, como la unión a sustratos o la transferencia protónica.

Aunque los estudios espectroscópicos y estructurales dan una buena idea del ambiente de coordinación básico de un centro metálico, no es cierto que la misma estructura se retenga en etapas clave de un ciclo catalítico, en el que se forman estados inestables como intermediarios. El estado más estable de una enzima, en cuya forma usualmente se aísla, se denomina *estado de reposo*. Muchas enzimas son inactivas catalíticamente al aislarse y deben ser sujetas a un procedimiento de activación que puede involucrar la reinserción de un ion metálico u otro cofactor o la supresión de un ligante inhibitorio.

Se han hecho esfuerzos intensos para modelar las posiciones activas de las metaloproteínas mediante la síntesis de análogos. Los modelos pueden dividirse en dos clases: los diseñados para indicar la estructura y las propiedades espectroscópicas de la posición real, y los sintetizados con la intención de imitar una actividad funcional, cuya más obvia es la catálisis. Como se ve en este capítulo, la dificultad radica en que la enzima no sólo obliga a la deformación sobre una esfera de coordinación de átomo metálico (incluso un anillo de porfirina está plegado en la mayoría de casos), sino también proporciona, a distancias fijas, grupos funcionales que dan interacciones coulómbicas y de enlace de hidrógeno adicionales esenciales para la unión y activación de sustratos. De hecho, podría decirse que el sitio activo de una metaloenzima es el ejemplo último de química supramolecular.

Transporte, transferencia y transcripción

En esta sección se estudian tres aspectos interrelacionados de la función de las moléculas biológicas que contienen iones metálicos y se observará su papel en el transporte de iones a través de membranas, el transporte y la distribución de moléculas a través de organismos y la transferencia de electrones. Los iones metálicos también desempeñan un papel importante en la transcripción de los genes.

26.3 Transporte de sodio y de potasio

Puntos clave: El transporte a través de una membrana es activo (energizado) o pasivo (espontáneo), mientras que el flujo iónico se consigue a través de proteínas conocidas como bombas iónicas (activas) y canales (pasivas).

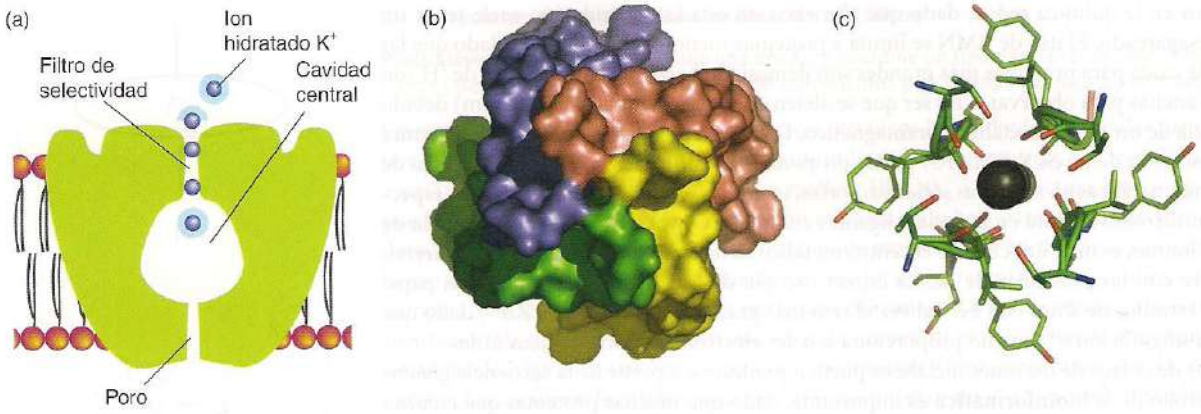


Figura 26.4 (a) Estructura esquemática del canal de K^+ que muestra sus diversos componentes y el transporte de iones K^+: el halo azul representa la hidratación. (b) Vista de la enzima desde el interior de la célula que muestra el poro de entrada que admite iones hidratados. (c) Vista que muestra el filtro de selectividad y cómo los iones móviles deshidratados K^+ se coordinan con átomos de O de los carbonilos de los péptidos proporcionados por cada una de las cuatro subunidades. Obsérvese la aproximada simetría axial de orden cuatro.

En el capítulo 10 se explica el reto que implica diferenciar entre el Na^+ y el K^+, dos iones que son muy similares excepto por sus radios (116 pm y 152 pm, respectivamente). Se vio que la complejación selectiva se consigue por medio de ligantes especiales, como éteres corona y criptantes, con dimensiones apropiadas para la coordinación de un tipo particular de ion. Los organismos utilizan este principio en las moléculas conocidas como **ionóforas**, que tienen exteriores hidrofóbicos que las hacen solubles en lípidos. El antibiótico valinomicina (sección 10.11) es un ionóforo que tiene gran selectividad para el K^+, el cual está coordinado por seis grupos carbonilo. Permite al K^+ pasar a través de una membrana celular bacterial y disipar la diferencia de potencial eléctrico, y de esta forma causa la muerte de la bacteria.

En el extremo más alto de la escala de complejidad están los canales de K^+, que son proteínas grandes intermembránicas que permiten el transporte selectivo de K^+ y a las que se atribuye la conducción eléctrica en sistemas nerviosos.[4] La figura 26.4 muestra los aspectos estructurales importantes del canal de acceso potencial de K^+. Moviéndose desde la superficie interior de la membrana, la enzima tiene un poro (que puede abrirse y cerrarse al recibir una señal) que conduce a una cavidad central de alrededor de 1 nm de diámetro; hasta esta etapa, los iones K^+ pueden permanecer hidratados. Las hélices de polipéptidos que apuntan hacia esta cavidad tienen sus cargas parciales direccionadas para favorecer la población de cationes, lo cual se traduce en una concentración local de K^+ de aproximadamente 2 M. Por encima de la cavidad central, el túnel se contrae en un **filtro de selectividad** que requiere que se deshidraten los iones K^+ antes de entrar. El filtro tiene cuatro sitios de enlace para el K^+ y está constituido por escaleras helicoidales de donadores de O carbonílico peptídico cercanos entre sí que proporcionan octacoordinación para cada K^+. Mientras que el Na^+ no puede unirse efectivamente y por tanto es excluido, los iones más grandes Rb^+ y Cs^+ son atrapados y proporcionan de esta forma una herramienta útil para el refinamiento estructural por rayos X, dado que son más densos electrónicamente que el K^+.

El canal actúa mediante el mecanismo ilustrado en la figura 26.5. Grupos cargados en la molécula se mueven en respuesta a un cambio en el potencial de la membrana y causan que el poro intracelular se abra, lo cual permite la entrada de iones hidratados K^+. El enlace selectivo de iones deshidratados K^+ aparece en la región del filtro, se siente una caída de potencial a través de la membrana y se cierra la cavidad. En este punto, el filtro se abre a la superficie externa, donde la concentración de K^+ es baja y los iones K^+ se hidratan y liberan. Esta liberación causa que la proteína regrese a la conformación original y los iones K^+ entren de nuevo al filtro. Existe una selectividad de 10^4 para el K^+ por encima del Na^+. El enlace es débil y rápido, debido a que es importante transportar pero no atrapar al K^+; de hecho, el transporte a través la membrana se acerca al control por difusión.

La bomba de Na^+/K^+ (Na^+/K^+–ATPasa), la enzima que mantiene el diferencial de concentración de Na^+ y K^+ dentro y fuera de una célula, es otro ejemplo de la gran discriminación entre

[4] Roderick MacKinnon compartió el Premio Nobel de Química 2003 por su explicación acerca de las estructuras y mecanismos de los canales iónicos.

Figura 26.5 Mecanismo propuesto de la acción del canal de K^+. La diferencia de potencial a través de la membrana es sentida por la proteína, que causa la apertura del poro y permite a los iones hidratados entrar a la cavidad. Una vez derramada su esfera de hidratación, los iones de K^+ atraviesan el filtro de selectividad a velocidades cercanas al control de difusión.

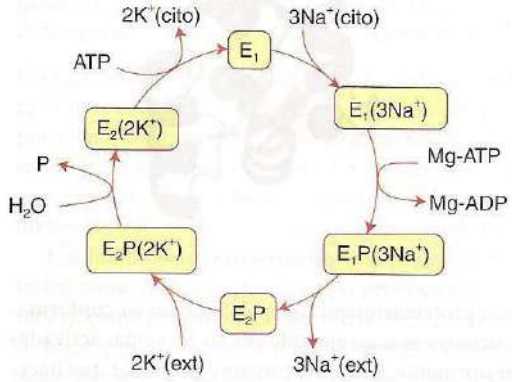


Figura 26.6 Principio general de la Na^+, K^+–ATPasa (la bomba de Na). La liberación de los iones K^+ en el citoplasma viene acompañada de la unión de ATP (del citoplasma) y la conversión de la enzima en el estado 1, que enlaza tres iones Na^+ del citoplasma. Un grupo fosfato (P) se transfiere a la enzima, que se abre del lado externo, expele tres iones Na^+ y enlaza dos iones K^+. La liberación del grupo fosfato causa la liberación de K^+ en el citoplasma y el ciclo comienza de nuevo.

los iones metálicos alcalinos que ha evolucionado con ligantes biológicos. Los iones son bombeados en contra de su gradiente de concentración mediante el acoplamiento del proceso a la hidrólisis del ATP. El mecanismo, que se delinea en la figura 26.6, incluye cambios conformacionales inducidos por la fosforilación proteínica impulsada por ATP.

Ejemplo 26.3 Valoración del papel que desempeñan los iones en el transporte activo y pasivo

La especie tóxica Tl^+ (con radio de 164 pm) se utiliza como una sonda para la unión de K^+ en proteínas. Explique no sólo por qué el Tl^+ es apropiado para este propósito y también su alta toxicidad.

Respuesta Como se advierte en la sección 6.4, el $Tl(I = \frac{1}{2})$ puede estudiarse por medio de RMN. La similitud con el K^+ también permite al Tl^+, un elemento tóxico, tener una entrada libre a la célula a través de la Na^+/K^+–ATPasa, pero, una vez dentro, las diferencias en las propiedades químicas, como la tendencia del Tl a formar complejos más estables con ligantes débiles, se manifiestan y se vuelven letales.

Autoevaluación 26.3 Explique por qué el fluido salino utilizado en los procedimientos hospitalarios contiene NaCl.

26.4 Proteínas señalizadoras de calcio

Punto clave: Los iones calcio son apropiados para la señalización, dado que exhiben un rápido intercambio de ligantes y una geometría de coordinación flexible y amplia.

Los iones calcio desempeñan un papel crucial en los mecanismos de organismos superiores como mensajeros intracelulares, proporcionando una demostración importante de cómo los organismos han aprovechado la química, de otra forma monótona, de este elemento. Los flujos de Ca^{2+} desatan una acción enzimática en las células, en respuesta a una señal hormonal o eléctrica que cualquier otro sector del organismo. El calcio es adecuado especialmente para la señalización, dado que tiene velocidades de intercambio de ligantes rápidas, constantes de enlace intermedias y una gran esfera de coordinación flexible.

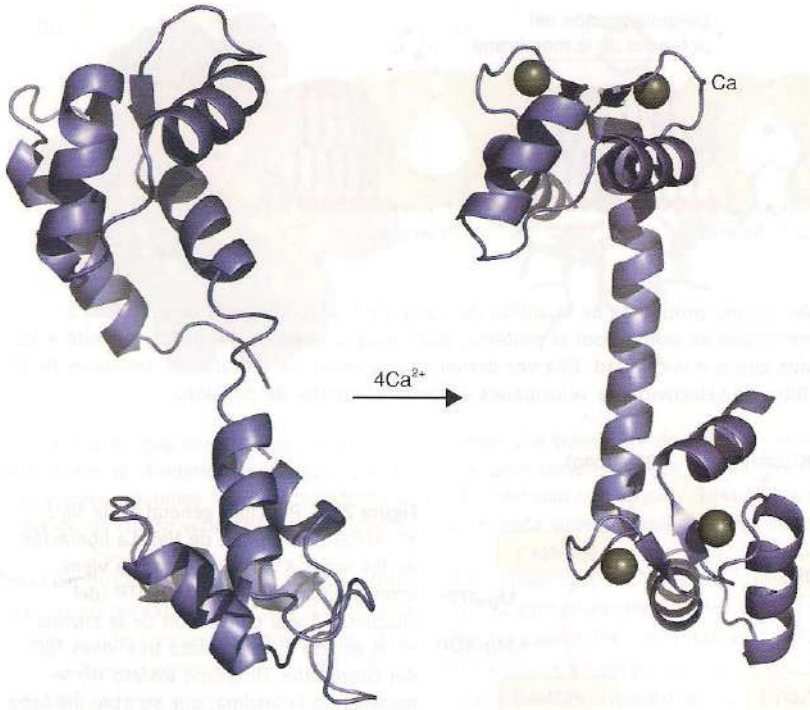
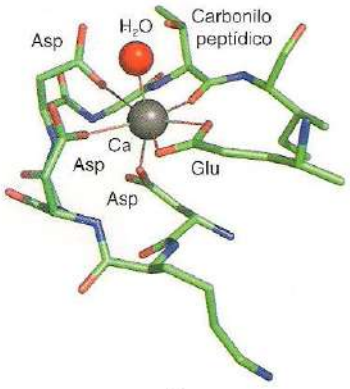
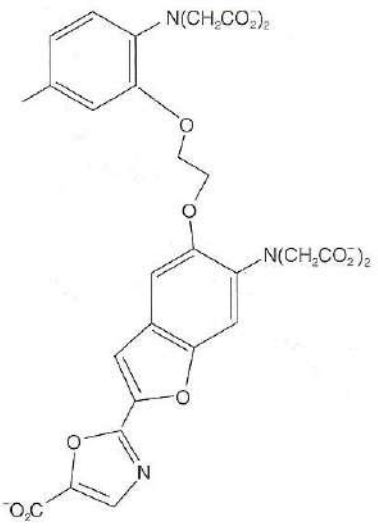


Figura 26.7 El enlace de cuatro Ca^{2+} a la apocalmodulina genera un cambio en la conformación proteínica y la convierte en una forma reconocida por muchas enzimas. La gran proporción de α-hélices es típica de proteínas que son activadas por enlace iónico metálico.



12



13 FURA-2

Las proteínas de señalización de calcio son proteínas pequeñas que cambian su conformación según el enlace de Ca^{2+} en una o más posiciones; son así ejemplos de las proteínas activadas por iones metálicos que se mencionaron anteriormente. Cada movimiento muscular que hacemos está estimulado por la unión de Ca^{2+} a una proteína conocida como troponina C. La proteína regulatoria mejor estudiada del Ca^{2+} es la calmodulina (17 kDa, figura 26.7): sus tareas incluyen la activación de la proteína quinasa que cataliza la fosforilación de proteínas y la activación de la NO-sintasa, una enzima que contiene Fe y a la que se atribuye la generación de la hormona óxido-nítrica. La calmoludina tiene cuatro posiciones de enlace para el Ca^{2+} (una es la mostrada como **12**) con constantes de disociación que se encuentran en el intervalo micromolar.[5] El enlace del Ca^{2+} a los cuatro sitios altera la conformación de la proteína y es así como es reconocida por una enzima objetivo.

La señalización del calcio requiere bombas especiales para el Ca^{2+}, que son enzimas grandes intermembránicas que bombean Ca^{2+} fuera del citoplasma, ya sea fuera de la célula también o dentro de organelos de almacenaje de Ca como el retículo endoplásmico o las mitocondrias. Al igual que en las Na^+/K^+–ATPasas, la energía para el bombeo del Ca^{2+} proviene de la hidrólisis del ATP. Las hormonas o estímulos eléctricos abren canales específicos (análogos a los canales de K^+) que liberan Ca^{2+} dentro de la célula. Dado que el nivel es bajo en el citoplasma antes del pulso, el flujo hacia dentro eleva fácilmente la concentración de Ca^{2+} por encima de la que necesitan las proteínas de unión del Ca^{2+} como la calmodulina (o troponina C en el músculo). La acción puede durar poco, por lo que, después de un pulso de Ca^{2+} la célula es evacuada rápidamente por la bomba de calcio.

Aunque el Ca^{2+} es invisible para la mayoría de los métodos espectroscópicos, algunas proteínas de Ca, como la calmodulina o troponina C, son lo suficientemente pequeñas como para ser estudiadas por RMN. Debido a su preferencia para ligantes multicarboxilato grandes, los iones lantanoide (sección 22.6) han sido utilizados como sondas para el enlace con el Ca, y con ellos se explotan sus propiedades de paramagnetismo (en espectroscopia RMN) y fluorescencia. Las concentraciones intracelulares de Ca se monitorean mediante el uso de ligantes policarboxilato fluorescentes especiales (**13**) que se introducen a la célula como sus ésteres, que son hidrofóbicos y capaces de atravesar la barrera líquida de la membrana. Una vez dentro de la célula, las enzimas conocidas como esterasas hidrolizan los ésteres y liberan los ligantes, que responden a cambios en la concentración de Ca^{2+} en el intervalo de 10^{-7}–10^{-9} M.

[5] Las constantes de disociación (el recíproco de las constantes de asociación) indican la concentración de especies requeridas para causar el 50% de la ocupación en los sitios de enlace.

Ejemplo 26.4 Explicación del porqué el calcio es adecuado para la señalización

¿Por qué el Ca^{2+} es más adecuado que el Mg^{2+} para realizar procesos rápidos de señalización en células?

Respuesta El intercambio de moléculas coordinadas de agua es 10^3–10^4 veces más lento para el Mg^{2+} que para el Ca^{2+}. Esta lentitud retarda eventos en los que la rapidez es importante, como el inicio de la contracción muscular (troponina C).

Autoevaluación 26.4 La calmodulina activa la bomba de Ca^{2+}. Explique el significado de esta observación.

26.5 Zinc en la transcripción

Puntos clave: Los dedos de Zinc son características estructurales proteínicas producidas por la coordinación del Zn con residuos de cisteína e histidina específicos; una secuencia de estos dedos permite que la proteína reconozca y se una a secuencias precisas de pares básicos de DNA y desempeñe un papel crucial en la transferencia de información del gen.

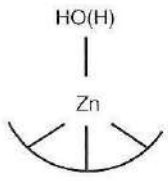
Las funciones del Zn son catalítica —la cual se estudiará posteriormente—, estructural y reguladora. A diferencia del Ca y el Mg, el Zn forma complejos más estables con donadores más blandos, por lo que no sorprende que se le encuentre usualmente coordinado en proteínas por medio de residuos de histidina y cisteína. Las posiciones catalíticas típicas (**14**) suelen tener tres ligantes proteínicos permanentes y un ligante intercambiable (H_2O), mientras que las posiciones estructurales del Zn (**15**) están coordinadas por medio de cuatro ligantes proteínicos "permanentes".

Los **factores de transcripción** son proteínas que reconocen ciertas regiones de DNA y controlan cómo se convierte el código genético en ARN. Desde mediados de la década de 1980 se sabe que muchas proteínas que unen DNA contienen dominios repetidos que están plegados en su lugar por medio de la unión con el Zn y forman pliegues característicos conocidos como *dedos de zinc* (figura 26.8). En un caso típico, un lado del dedo proporciona dos donadores de cisteína–S y el otro lado dos donadores de histidina–N y se pliega como una α-hélice. Cada "punta del dedo" realiza contactos de reconocimiento con bases específicas de DNA. Como muestra la figura 26.9, los dedos de zinc envuelven a las secuencias de DNA que son capaces de reconocer actuando colectivamente. La alta fidelidad de los factores de transcripción es el resultado de varios de dichos contactos realizados a lo largo de la cadena de DNA al principio de la secuencia que se transcribe.

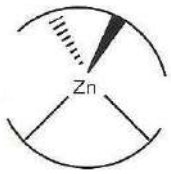
La secuencia residual característica para un dedo recurrente de Zn es

—(Tyr, Phe—X—Cys—X_{2-4}—Cys—X_3—Phe—X_5—Leu—X_2—His—X_{3-5}—His—

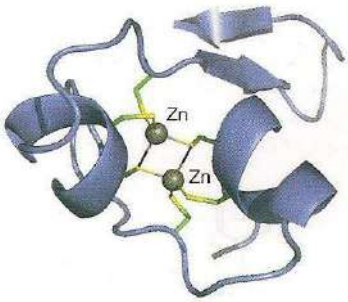
donde el aminoácido X es variable. Aparte del dedo "clásico" de Zn, el $(Cys)_2(His)_2$, se han descubierto otros que tienen coordinación $(Cys)_3His$ o $(Cys)_4$, junto con ejemplos más elaborados que tienen "clusters de Zn–tiolato", como el denominado factor de transcripción GAL4, en el que dos átomos de Zn se unen por medio de ligantes puente de cisteína–S (**16**). Asimismo, se producen varios pliegues proteínicos, con nombres ligeramente jocosos, como "nudillos de zinc",



14



15



16 $Zn_2(Cys)_6$

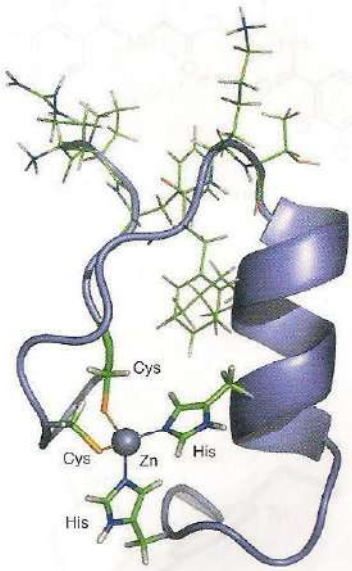


Figura 26.8 Los dedos de zinc son pliegues proteínicos que integran una secuencia capaz de unirse al DNA. Un dedo típico se forma mediante la coordinación del Zn(II) con dos pares de cadenas laterales de aminoácidos localizados a ambos lados de la "punta del dedo".

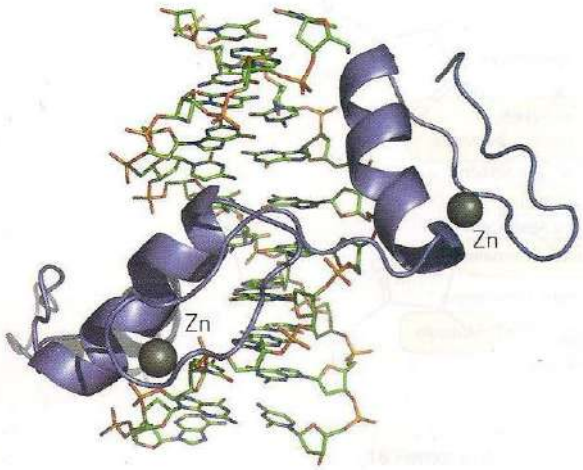


Figura 26.9 Par de dedos de zinc que interactúan con una sección de DNA.

que van generando una familia cada vez más grande. Clusters de tiolato–Zn de orden superior se encuentran en proteínas conocidas como metalotioneínas y algunas proteínas sensoras de Zn (véase sección 26.16).

El zinc es particularmente adecuado para que se pueda unir a proteínas y sostenerlas en una conformación particular: el Zn^{2+} está en una posición alta en la serie de Irving–Williams (sección 20.1) y forma por tanto complejos estables, particularmente con donadores de N y S. También es redox-inactivo, lo cual constituye un factor importante pues resulta crucial para evitar dañar al DNA por oxidación. Otros ejemplos de zinc estructural incluyen la insulina y la alcohol deshidrogenasa; sin embargo, la falta de buenas sondas espectroscópicas para el Zn ha motivado que, aunque tiene una fuerte unión con la proteína, haya sido difícil confirmar dicha unión o deducir su geometría de coordinación en ausencia de información estructural directa de difracción de rayos X o de RMN. No obstante, algunas mediciones elegantes han aprovechado la capacidad del Co(II), el cual es paramagnético y tiene color, para sustituir al Zn (sección 26.9).

26.6 Almacenamiento y transporte selectivo del hierro

Puntos clave: La absorción de Fe en los organismos involucra ligantes especiales conocidos como sideróforos; el transporte en fluidos circulatorios de organismos superiores requiere una proteína denominada transferrina; el Fe se almacena como ferritina.

El hierro es esencial para casi todas las formas vivientes; sin embargo, también es difícil de obtener, y cualquier exceso de él presenta un serio riesgo de toxicidad. La naturaleza tiene al menos dos problemas al tratar con este elemento. El primero es la insolubilidad del Fe(III), que es el estado estable de oxidación encontrado en la mayoría de minerales. Al incrementarse el pH, aparecen la hidrólisis, la polimerización y la precipitación de las formas hidratadas del óxido. El Fe(III) polimérico puenteado por óxido es el sumidero termodinámico de la química aeróbica del Fe (como se ve en un diagrama de Pourbaix, sección 5.13). La insolubilidad del producto de la corrosión hace muy difícil la absorción celular directa. El segundo problema es la toxicidad de las especies de "Fe libres", particularmente por la generación de radicales OH. Para impedir que el Fe reaccione con especies de oxígeno en forma incontrolada, se requiere un ambiente de coordinación protector; por tanto, la Naturaleza ha evolucionado sistemas químicos complejos para ejecutar y regular todos los aspectos, desde la adquisición primaria del Fe hasta su subsecuente transporte, almacenamiento y utilización en tejidos. El "ciclo del Fe" en cuanto a su interacción con el hombre se sintetiza en la figura 26.10.

(a) Sideróforos

Los **sideróforos** son ligantes polidentados pequeños que tienen gran afinidad con el Fe(III); son secretados por muchas células bacterianas hacia el medio externo, donde aíslan al Fe para dar lugar a un complejo soluble que reingresa al organismo por medio de un receptor específico. Una vez dentro de la célula, se libera el Fe.

Aparte del citrato [el complejo de citrato Fe(III) es la especie de transporte de Fe más simple en biología] existen dos tipos principales de sideróforos. El primero se basa en los ligantes de

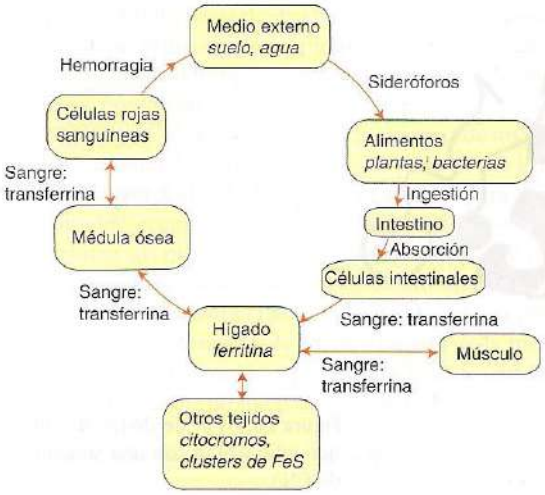


Figura 26.10 Ciclo biológico del Fe que muestra cómo se capta Fe del medio externo y se guarda cuidadosamente en su recorrido a través de los organismos.

catecolato o de fenolato, y un ejemplo es la enterobactina (**17**), para la que la constante de asociación con el Fe(III) es de $K_A = 10^{52}$ M, una afinidad tan grande que las bacterias pueden, gracias a la enterobactina, ¡erosionar puentes de acero! El segundo tipo de sideróforo se basa en ligantes hidroxamato, un ejemplo de los cuales es el ferricromo (**18**), un hexapéptido cíclico formado por tres glicinas y tres *N*–hidroxil–L–ornitinas.

Todos los complejos sideróforos de Fe(III) son octaédricos de alto espín. Debido a que los átomos donadores son átomos de N u O duros y de carga negativa, tienen una relativamente baja afinidad con el Fe(II). Los sideróforos sintéticos han demostrado ser agentes muy útiles para el control de "sobrecarga de hierro", que es una condición seria que afecta a grandes poblaciones del mundo, particularmente el sureste de Asia (sección 26.17).

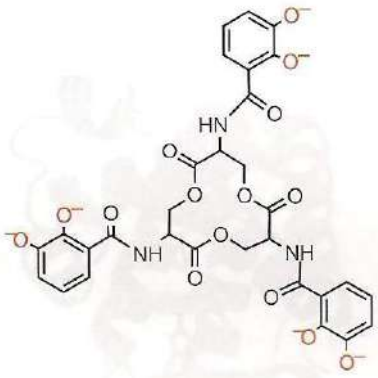
(b) Proteínas de transporte de hierro en organismos superiores

Existen varias proteínas de transporte de Fe importantes que son estructuralmente similares y que se conocen colectivamente como **transferrinas**. Los ejemplos mejor caracterizados son la transferrina del suero (en plasma sanguíneo), la ovotransferrina (en la clara del huevo) y la lactoferrina (en la leche). A su vez, las apoproteínas son agentes antibacteriales potentes al privar a los microbios de su hierro. Las transferrinas también se encuentran en las lágrimas, para limpiar los ojos tras una irritación. Todas estas transferrinas son glicoproteínas con masas molares de unos 80 kDa y contienen dos sitios de unión para el Fe separados y en esencia equivalentes. La complejación del Fe(III) en cada posición involucra la unión simultánea del HCO_3^- o el CO_3^{2-} y la liberación de H^+:

$$\text{apo-TF} + \text{Fe(III)} + HCO_3^- \rightarrow \text{Fe—TF} + H^+$$

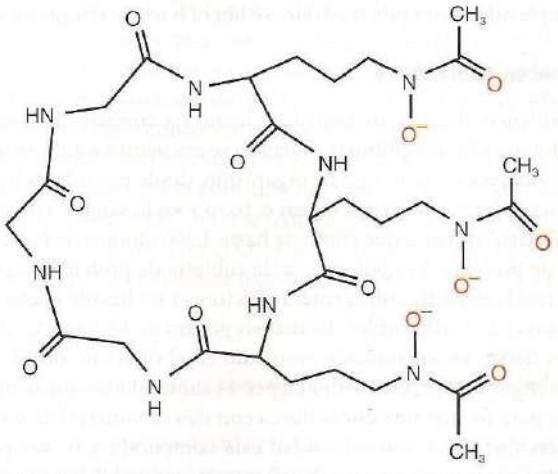
donde TF denota transferrina. Para cada sitio, la constante de asociación K_A en condiciones fisiológicas (pH = 7) está en el intervalo de 10^{22}–10^{26} M; sin embargo, K_A es muy dependiente del pH, el cual es el factor principal para el control de la absorción y liberación del Fe.

La transferrina está formada por dos partes muy similares, denominadas **lóbulo–N** y **lóbulo–C** (figura 26.11). La proteína es un producto de duplicación genética, dado que la estructura de la primera mitad de la molécula puede casi superponerse sobre la segunda. Cada mitad está integrada por dos dominios, el 1 y el 2, que forman en conjunto una hendidura con un sitio de unión para el Fe(III). Existe una proporción considerable de α-hélice, lo que conduce a su flexibilidad. La complejación con el Fe(III) provoca un cambio conformacional consistente en un movimiento articulado que involucra a los dominios 1 y 2 en cada lóbulo. La unión del Fe(III) produce la unión de los dominios.

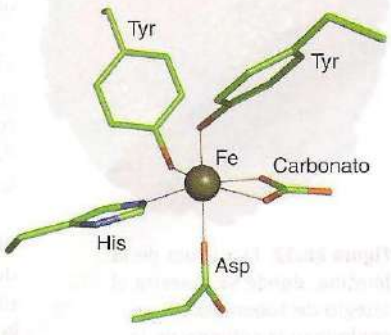


17 Enterobactina

En cada posición activa (**19**), un átomo sencillo de Fe está coordinado por cadenas laterales de aminoácidos ampliamente dispersos de ambos dominios y de la región de conexión, lo que causa un cambio en la conformación. Los ligantes proteínicos son un O-carboxilato (Asp), dos O-fenolatos (Tyr) y un N-imidazol (His). Sólo uno de los átomos de O-carboxilato del aspartato se coordina. Los ligantes proteínicos forman parte de una esfera de coordinación octaédrica distorsionada. La coordinación se completa por medio de una unión bidentada con el carbonato



18 Ferricromo



19

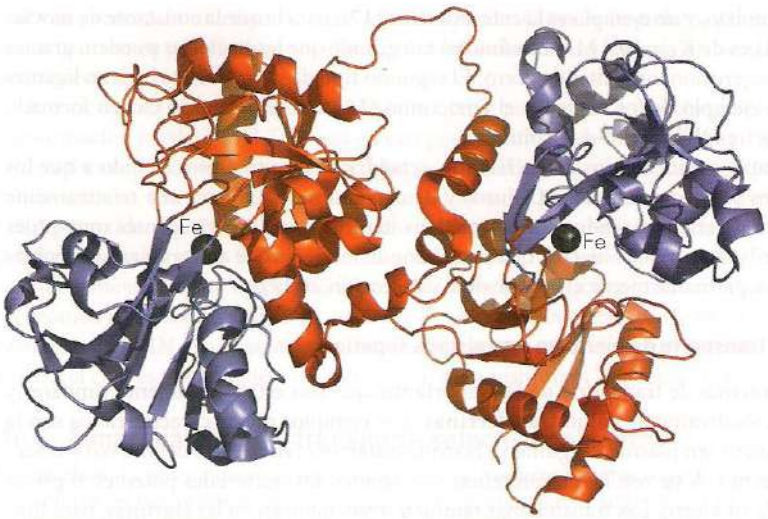


Figura 26.11 Estructura de la proteína transferrina que transporta Fe: cada mitad idéntica de la molécula se coordina a un único átomo de Fe(III) (las esferas negras) entre dos lóbulos. Esta coordinación produce un cambio conformacional que permite a la transferrina ser reconocida por su receptor.

exógeno, que se conoce como **ligante sinergístico** debido a que la unión del Fe depende de su presencia. En ciertos casos, se une el fosfato en lugar del carbonato. Como se espera de un conjunto de ligantes predominantemente aniónicos, el Fe(III) se une con mucha mayor fuerza que el Fe(II); sin embargo, iones similares al Fe(III), particularmente el Ga(III) y el Al(III), también se unen con fuerza, de modo que estos metales pueden también usar el mismo sistema de transporte para ganar acceso a tejidos.

(c) Liberación de hierro a partir de la transferrina

Las células que necesitan Fe producen grandes cantidades de una proteína denominada **receptor de transferrina** (180 kDa), que se incorpora al interior de su membrana de plasma. Esta proteína se une a la transferrina cargada de Fe. El mecanismo más favorecido para la absorción de Fe involucra la entrada a la célula del complejo receptor de transferrina cargada de Fe por medio de un proceso conocido como **endocitosis**. En la endocitosis, una sección de la membrana celular es rodeada por la pared por medio de las proteínas componentes enlazadas a la membrana para formar una vesícula que envuelve a la ferritina para permitirle así el paso al interior de la célula. El pH dentro de esta vesícula es disminuido entonces por una enzima unida a la membrana que bombea H^+, la cual también es tragada por la célula. La liberación subsecuente de Fe(III) está ligada probablemente a la coordinación del carbonato, que es sinergístico en tanto que es necesario para la unión del Fe pero inestable a bajos niveles de pH. De hecho, a partir de estudios *in vitro* se sabe que el Fe se libera al bajar el pH alrededor de 5 para la transferrina del suero y de 2 a 3 para la lactoferrina. La vesícula se divide entonces y el complejo receptor TF regresa a la membrana de plasma por medio de la **exocitosis**, en tanto que el Fe(III), probablemente complejado ahora por el citrato, se libera hacia el citoplasma.

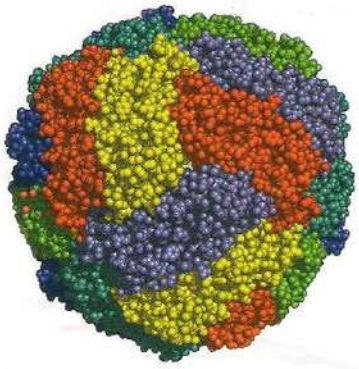


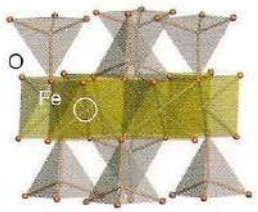
Figura 26.12 Estructura de la ferritina, donde se muestra el arreglo de subunidades que conforman la cubierta de la proteína.

(d) Ferritina, el almacén celular de Fe

La ferritina es el principal almacén de hierro no hemo en animales (la mayoría del hierro se ocupa en la hemoglobina y la mioglobina) y cuando se encuentra totalmente cargada ¡contiene 20% de Fe en masa! Aparece en todo tipo de organismo, desde mamíferos hasta procariotes. En los mamíferos se encuentra particularmente en el bazo y en la sangre. Las ferritinas tienen dos componentes, un "núcleo" mineral que contiene hasta 4 500 átomos de Fe (ferritina de mamíferos) y una cubierta de proteína. La apoferritina (la cubierta de proteína desprovista de Fe) puede prepararse si se trata la ferritina con agentes reductores y un ligante quelante del Fe(II) (como la 1,10–fenantrolina o el 2, 2'–dipiridilo). La diálisis genera así la cubierta intacta.

Las apoferritinas tienen masas molares promedio en el intervalo de 460 a 550 kDa. La cubierta de la proteína (figura 26.12) está formada por 24 subunidades que se unen como un balón de futbol asociación para formar una esfera hueca con ejes de simetría de órdenes 2, 3 (como se muestra en la ilustración) y 4. Cada subunidad está compuesta a su vez por un conjunto de cuatro α-hélices largas y una corta, con un "lazo" que integra una β-lámina antiparalela con una subunidad vecina. El núcleo mineral se compone de óxido de Fe(III) hidratado con cantidades

variables de fosfato. La estructura que aparece con difracción electrónica o de rayos X se parece a la del mineral ferrihidrita, $5Fe_2O_3{\cdot}9H_2O$, que se basa en un arreglo hcp de iones O^{2-} y OH^-, con Fe(III) dispuesto en capas en las posiciones octaédricas y tetraédricas (**20**).



20 Ferrihidrita

Los ejes de simetría de orden 3 y 4 son, respectivamente, poros hidrofílicos e hidrofóbicos. Los poros de eje de orden 3 son adecuados para el paso de iones; sin embargo, el núcleo de ferrihidrita es insoluble y el Fe debe movilizarse. El mecanismo más factible propuesto hasta la fecha para la reincorporación reversible del Fe en ferritina involucra su transporte hacia afuera y hacia adentro como Fe(II), tal vez como ion Fe^{2+}, que es soluble a pH neutro, pero más probablemente en conjunto con algún tipo de complejo "chaperón". Se piensa que la oxidación a Fe(III) procede en posiciones específicas de unión diferrosas conocidas como **centros de ferroxidasa**, presentes en cada una de las subunidades. La oxidación a Fe(III) involucra la coordinación del O_2 y la transferencia de electrones de la esfera interior:

$$2\,Fe(II) + O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe(III) + H_2O_2$$

Es casi seguro que el mecanismo por el que se libera el Fe tiene que ver con su reducción de nuevo al Fe(II), más móvil.

26.7 Almacenamiento y transporte de oxígeno

El dioxígeno, O_2, es una molécula especial que no ha estado siempre disponible en biología; de hecho, es muy tóxico para muchas formas de vida. Sin embargo, como se ve en la sección 26.10, la gran ventaja termodinámica de utilizar un oxidante tan poderoso condujo sin duda a la evolución de los organismos superiores. En realidad, el requerimiento de O_2 llegó a ser tan importante que necesitó sistemas especiales para su transporte y almacenaje. Aparte de la dificultad de proporcionar O_2 a los tejidos internos, existe el problema de conseguir una concentración en agua lo suficientemente alta. Este problema se ha superado por medio de metaloproteínas especiales conocidas como **acarreadoras de O_2**. En mamíferos y en la mayoría de otros animales y plantas, estas proteínas especiales (mioglobina y hemoglobina) contienen un cofactor de porfirina de Fe. Los moluscos y los artrópodos utilizan una enzima de Cu denominada *hemocianina* y algunos invertebrados inferiores usan el complejo dinuclear de Fe llamado *hemeritrina*.

(a) Mioglobina

Puntos clave: La forma desoxi que contiene Fe(II) pentacoordinado de alto espín reacciona rápida y reversiblemente con el O_2 para producir Fe(II) hexacoordinado de bajo espín; una reacción de autooxidación lenta libera superóxido y produce Fe(III), que es inactivo para enlazarse con el O_2.

La mioglobina es una proteína de Fe (17 kDa, figura 26.13) que coordina al O_2 reversiblemente y controla su concentración en los tejidos. La molécula contiene varias regiones de α-hélice, lo cual implica movilidad, con el único grupo Fe-porfirina localizado en una hendidura entre las hélices E y F. Dos sustituyentes propionato de la porfirina interactúan con moléculas solventes de agua en la superficie de la proteína. El quinto ligante con el Fe lo proporciona un N-histidina de la hélice F y la sexta posición es el lugar al cual se coordina el O_2. En terminología común, el lado del plano hemo al que se unen los ligantes intercambiables se conoce como **región distal**, mientras que su lado opuesto se conoce como **región proximal**. La histidina de la hélice F es una de dos que se encuentran presentes en todas las especies. Estos aminoácidos "altamente conservados" son una fuerte indicación de que la evolución ha determinado que son esenciales para la función. La otra histidina conservada se localiza en la hélice E.

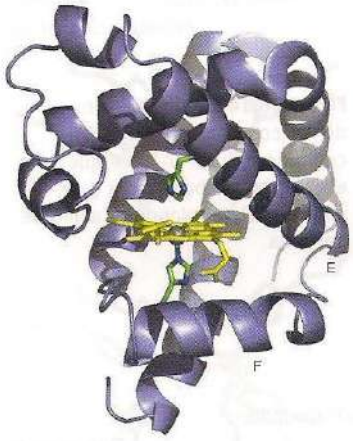


Figura 26.13 Estructura de la mioglobina, que muestra al grupo porfirina Fe localizado entre las hélices E y F.

La desoximioglobina (Mb) es de color rojo azulado y contiene Fe(II): éste es el estado de oxidación que se une al O_2 para dar la conocida oximioglobina (oxyMb) de color rojo intenso. En algunas ocasiones, la desoximioglobina se oxida a Fe(III), la cual se denomina *metmioglobina* (metMb) y es incapaz de unirse con el O_2. Esta oxidación puede ocurrir por medio de una reacción redox inductora de sustitución de ligantes en la que los iones Cl^- desplazan al O_2 unido como superóxido:

$$Fe(II)O_2 + Cl^- \rightarrow Fe(III)Cl + O_2^-$$

En tejidos sanos, existe una enzima (metahemoglobina reductasa) para reducir la forma met de nuevo a la forma de Fe(II).

La desoximioglobina es pentacoordinada y de alto espín. Cuando se le une el O_2, se coordina por medio de un enlace monohapto al átomo de Fe, cuya estructura electrónica se ajusta con el ligante histidina de la hélice F (figura 26.14). El extremo no enlazado de la molécula de O_2 se

une por medio de un enlace de hidrógeno al NH-imidazol de una histidina en la hélice E. La coordinación del O_2 (un ligante aceptor–π de campo alto) causa que el Fe(II) cambie de alto a bajo espín, y con todos los electrones *d* en orbitales t_{2g}, se encoja ligeramente y se mueva hacia el plano del anillo. La unión se expresa a menudo en términos de la coordinación del Fe(II) por medio del O_2 singulete en la que el orbital antienlazante doblemente ocupado $2\pi_g$ del O_2 actúa como donador y el orbital $2\pi_g$ vacío del O_2 acepta un par de electrones del Fe (figura 26.15).

(b) Hemoglobina

Punto clave: La hemoglobina está compuesta por un tetrámero de subunidades similares a la mioglobina, con cuatro posiciones Fe que se enlazan cooperativamente con el O_2.

La hemoglobina (Hb, 68 kDa, figura 26.16) es la proteína de transporte de O_2 encontrada en células especiales conocidas como **eritrocitos** (células rojas de la sangre): un litro de sangre humana contiene unos 150 g de Hb. En forma simplista, la Hb puede concebirse como un tetrámero de unidades similares a la mioglobina con una cavidad en su centro. Existen de hecho dos tipos de subunidades similares a la Mb, que difieren ligeramente en sus estructuras, y la Hb es conocida como **tetrámero** $\alpha_2\beta_2$.

Las curvas de unión del O_2 para la Mb y la Hb se muestran en la figura 26.17: resulta muy significativo que la curva para la Hb sea sigmoidal, lo cual indica que la absorción y liberación de sucesivas moléculas de O_2 es cooperativa. A bajas presiones parciales de O_2 y mayor acidez (como en la sangre de las venas y tejido muscular después de ejercicio intenso), la Hb tiene baja

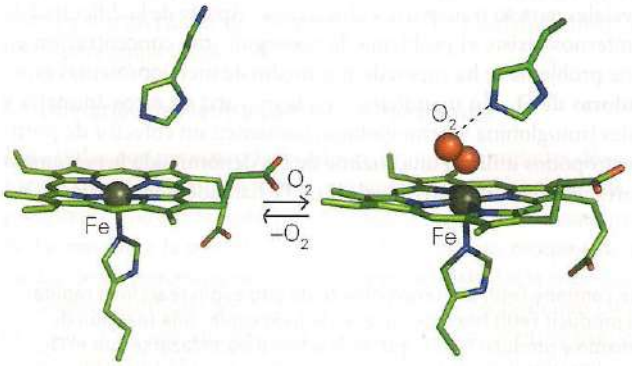


Figura 26.14 Unión reversible del O_2 con la mioglobina: la coordinación del O_2 hace que el Fe adquiera bajo espín y se mueva hacia el plano del anillo de porfirina.

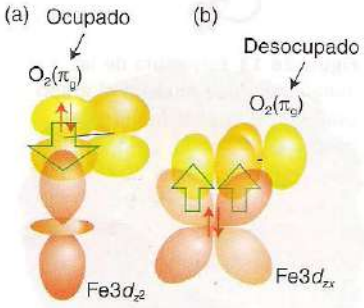


Figura 26.15 Orbitales utilizados para formar el aducto Fe—O_2 de mioglobina y hemoglobina. Este modelo considera que el ligante O_2 se encuentra en un estado singulete, en el orbital lleno $2\pi_g$ dona un par de electrones y el otro orbital $2\pi_g$ actúa como aceptor de par electrónico π.

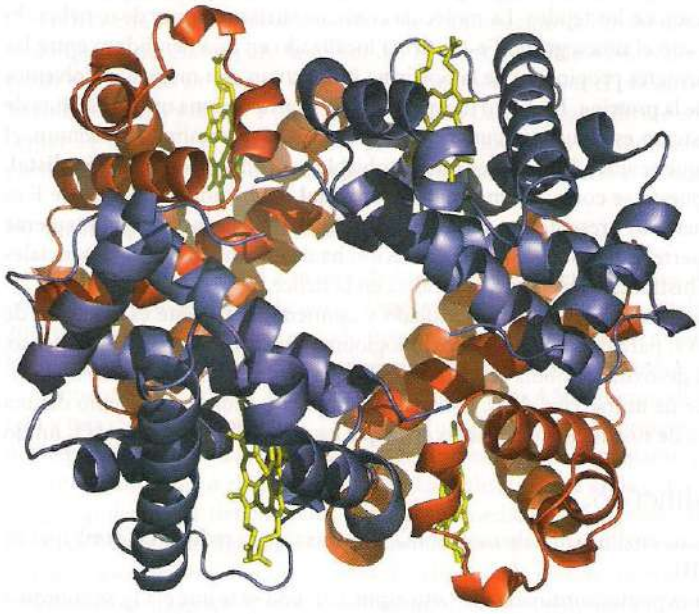


Figura 26.16 La hemoglobina es un tetrámero $\alpha_2\beta_2$. Sus subunidades α y β son muy similares a la mioglobina. Los grupos hemo se muestran en amarillo.

afinidad por el O_2, la cual permite que la Hb transfiera su O_2 a la Mb. Al incrementarse la presión, también lo hace la afinidad de la Hb por el O_2 y como resultado la Hb puede recoger O_2 en los pulmones. Este cambio en afinidad puede atribuirse a la existencia de dos conformaciones. El **estado tenso** (T) tiene baja afinidad y el **estado relajado** (R) tiene gran afinidad. La desoxi-Hb es T y la oxi-Hb completamente cargada es R.

Para entender la base molecular de la cooperatividad, hay que referirse a la figura 26.14. La unión de la primera molécula de O_2 a la molécula en estado T es débil, pero el decremento en el tamaño del Fe le permite moverse al plano del anillo de porfirina. Este movimiento es de particular importancia para la Hb dado que atrae al ligante histidina proximal y la hélice F se mueve. Este movimiento se transmite a las otras posiciones de unión del O_2 y tiene como efecto que los otros átomos de Fe se acerquen más a sus respectivos planos anulares, convirtiendo por tanto la proteína al estado R. De esta forma se abre el camino para unir al O_2, lo que se hace ahora con mayor facilidad.

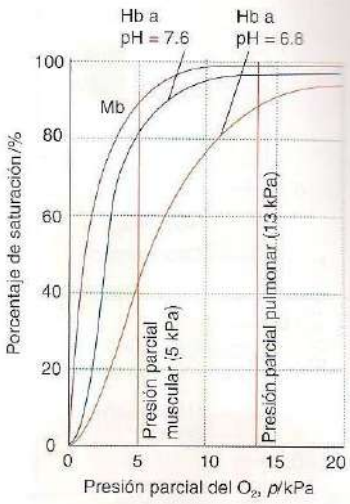


Figura 26.17 Curvas de unión del oxígeno para la mioglobina y la hemoglobina, en las que se muestra cómo la cooperatividad entre las cuatro posiciones en la hemoglobina da lugar a una curva sigmoidal. La unión de la primera molécula de O_2 con la hemoglobina es muy desfavorable, pero la afinidad mejora para las moléculas de O_2 subsecuentes.

(c) Otros sistemas de transporte de oxígeno

Punto clave: Los artrópodos y los moluscos utilizan hemocianina y ciertos gusanos marinos usan hemeritrina.

En muchos organismos, como los artrópodos y los moluscos, el O_2 se transporta por medio de la proteína del Cu hemocianina, la cual, a diferencia de la hemoglobina, es extracelular, como es usual en las proteínas de Cu. Asimismo, la hemocianina es oligomérica, donde cada uno de los monómeros contiene un par de átomos de Cu próximos entre sí. La desoxihemocianina es incolora, pero se vuelve azul brillante al unirse el O_2.

El sitio activo se muestra en la figura 26.18. En el estado desoxi, cada átomo de Cu se encuentra tricoordinado y unido en un arreglo piramidal por medio de tres residuos de histidina. Los dos átomos de Cu están tan alejados (460 pm) que no existe interacción directa entre ellos. El bajo número de coordinación es típico del Cu(I), que normalmente es de dicoordinado a tetracoordinado. La coordinación rápida y reversible del O_2 aparece entre los dos átomos de Cu en forma de puente dihapto (μ-$\eta^2\eta^2$) y el bajo número de onda vibracional de la molécula coordinada de O_2 (750 cm^{-1}) revela que ha sido reducida a peróxido (O_2^{2-}), con una disminución concomitante del orden de enlace de 2 a 1. Para dar cabida a la unión del O_2, la proteína ajusta su conformación para acercar a los dos átomos de Cu. Las posiciones del Cu se vuelven pentacoordinadas, lo cual es típico del Cu(II).

La hemeritrina es un ejemplo de una clase especial de centros dinucleares de Fe que se encuentran en varias proteínas con diferentes funciones, como la metano monooxigenasa, y algunas ribonucleótido reductasas y ácido fosfatasas. Los dos átomos de Fe en el sitio activo de la hemeritrina (**21**) se hallan coordinados por cadenas laterales de aminoácidos, pero también están ligados por dos grupos puente carboxilato y un pequeño ligante. En la forma reducida, que une al O_2 reversiblemente, este pequeño ligante es un ion OH^-. La coordinación del O_2 aparece sólo en uno de los átomos de Fe y el átomo distal de O forma un enlace de hidrógeno con el átomo H del hidróxido puente.

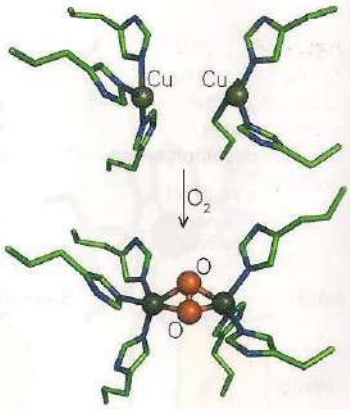


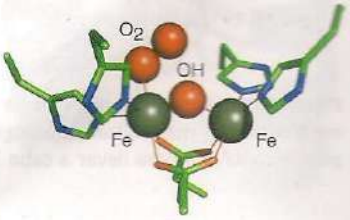
Figura 26.18 La unión del O_2 en el sitio activo de la hemoglobina genera el acercamiento de los dos átomos de Cu. El complejo O_2 se considera un centro Cu(II) dinuclear en el que los dos átomos de Cu están puenteados por un η^2,η^2–peróxido.

Ejemplo 26.5 Identificación de cómo la biología compensa la fuerte competencia por el CO

Se sabe bien que el monóxido de carbono es un fuerte inhibidor de la unión del O_2 en la mioglobina y la hemoglobina, si bien relativo al O_2 su unión es mucho más débil en la proteína en comparación con un simple complejo de Fe-porfirina. Esta supresión de la unión con el CO es importante, porque si no, incluso pequeñas trazas de CO tendrían serias consecuencias para los organismos aerobios. Plantee una explicación.

Respuesta La unión de O_2 es no lineal (véanse las figuras 26.14 y 26.15) y el átomo distal de O está bien ubicado para formar un enlace de hidrógeno con el imidazol distal. En contraste, el CO adopta un arreglo FeCO lineal y no participa en la unión adicional.

Autoevaluación 26.5 ¿Por qué los complejos pequeños de Fe-porfirina son incapaces de unir reversiblemente al O_2?



21

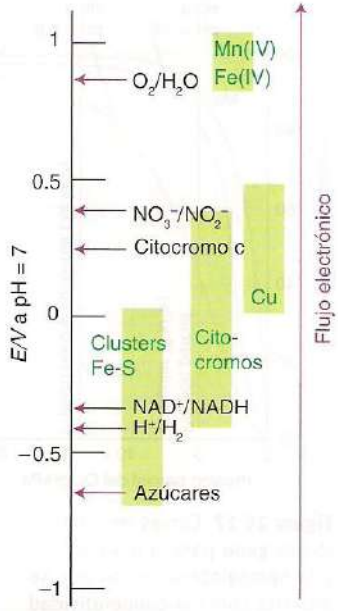


Figura 26.19 El "espectro redox" de la vida.

26.8 Transferencia electrónica

Excepto en algunos casos interesantes, la energía necesaria para la vida surge en última instancia del Sol, ya sea directamente por medio de la fotosíntesis o indirectamente al adquirir compuestos ricos en energía (combustible) de los organismos fotosintetizadores. La energía puede considerarse en términos electroquímicos como un flujo de electrones desde un combustible hacia un oxidante. Combustibles importantes son las grasas, los azúcares y el H_2, y oxidantes biológicamente relevantes son el O_2, el nitrato e incluso el H^+. Como se ve en la figura 26.19, la oxidación de los azúcares por medio del O_2 proporciona mucha energía (arriba de 4 eV por molécula de O_2), y ésa es la razón del éxito de los organismos aeróbicos sobre los anaeróbicos, que en algún tiempo dominaron la Tierra.

(a) Consideraciones generales

Puntos clave: El flujo electrónico a lo largo de las cadenas de transporte de electrones se acopla con procesos químicos como la transferencia de iones (particularmente H^+); los centros de tranferencia electrónica más simples han evolucionado para optimizar la transferencia electrónica rápida.

En los organismos, los electrones se obtienen de los alimentos (combustible) y fluyen hacia un oxidante, a través de un gradiente de potencial formado por la secuencia de aceptores y donadores conocida como **cadena respiratoria** (figura 26.20).[6] Además de flavinas y quinonas, que son cofactores orgánicos redox, estos aceptores y donadores son centros de transferencia electrónica (TE) con contenido metálico y forman tres clases principales: clusters de FeS, citocromos y sitios de Cu. Dichas enzimas se hallan generalmente unidas a una membrana, a través de la cual se utiliza la energía de la TE para sostener un gradiente protónico transmembránico: ésta es la base de la famosa **teoría quimiosmótica**. El contraflujo de H^+, a través de una enzima rotatoria conocida como sintasa–ATP, lleva a cabo la fosforilación del ADP a ATP. Muchas de las enzimas redox unidas por membranas son **bombas protónicas electrogénicas**, lo cual significa que directamente acoplan el TE de largo alcance a la transferencia protónica a través de canales internos específicos.

A continuación se examinan las propiedades de los tres tipos principales de centros de TE. Las mismas reglas relativas a la transferencia electrónica de esferas externas en la sección 20.13

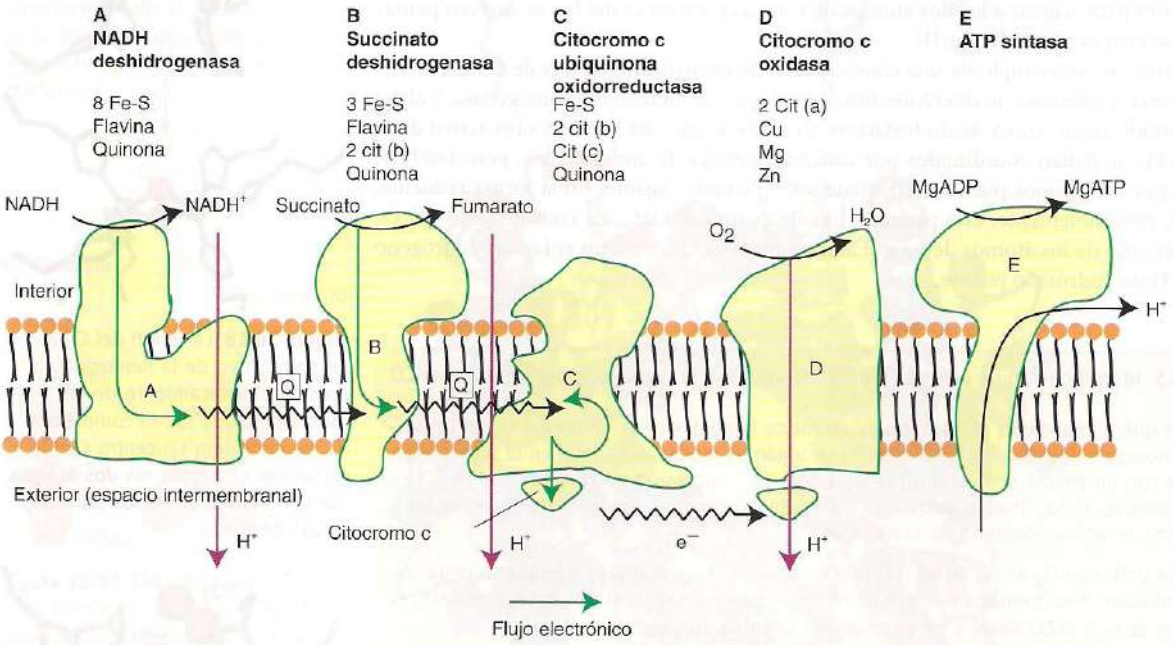


Figura 26.20 La cadena respiratoria de transferencia electrónica (TE) de las mitocondrias está compuesta por varias moléculas de metaloenzimas que utilizan la energía del transporte electrónico para trasladar protones a través de una membrana. El gradiente protónico se usa para llevar a cabo la síntesis del ATP.

[6] ¡En un humano promedio fluye una corriente total de unos 80 A a través de las cadenas respiratorias mitocondriales!

son aplicables a los centros metálicos de las proteínas, y se debe señalar que los organismos han optimizado las estructuras y propiedades de estos centros para conseguir transferencias electrónicas eficientes de largo alcance.

En la siguiente explicación es útil tener presente que los potenciales de reducción dependen de varios factores. Además de la energía de ionización y el entorno del ligante (donadores fuertes estabilizan altos estados de oxidación y reducen el potencial de reducción; donadores débiles, aceptores π y protones estabilizan bajos estados de oxidación y aumentan el potencial de reducción), un sitio activo en una proteína se ve también influido por la permitividad relativa (que estabiliza centros de baja carga global), la presencia de cargas vecinas, incluidas las provenientes de otros iones metálicos de unión, y la disponibilidad de interacciones de enlaces de hidrógeno que también estabilizan a los estados reducidos.

Cuando se considera la cinética de la transferencia electrónica, es útil tener también presente que *eficiencia* significa que la transferencia electrónica es rápida incluso cuando la energía de reacción de Gibbs es baja y, por tanto, la energía de reorganización λ de la teoría de Marcus (sección 20.13) es baja, con distancias entre sitios cortas (menos de 1.4 nm). Este requisito se cumplirá si se cuenta con un ambiente de ligantes que no se altere de modo significativo al añadirse un electrón y si se sepulta al sitio de forma que se excluyan las moléculas de agua. Todavía es objeto de debates si la transferencia electrónica en las proteínas depende fundamentalmente sólo de la distancia o si la misma proteína puede proveer de rutas especiales.

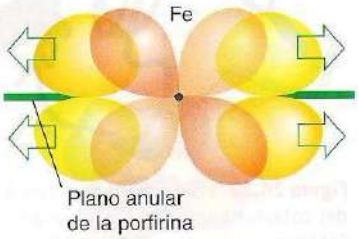


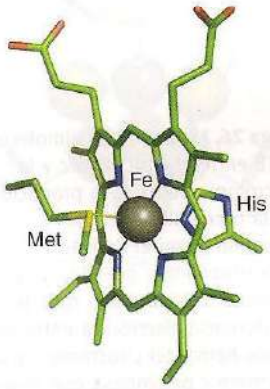
Figura 26.21 El traslapo entre los orbitales t_{2g} del Fe y los orbitales vacíos de baja energía π^* de la porfirina extiende efectivamente los orbitales del Fe hacia la periferia del anillo.

(b) Citocromos de transferencia electrónica

Puntos clave: Los citocromos de transferencia electrónica operan en la región de potencial de −0.3 a + 0.4 V y tienen una combinación de baja energía de reorganización y acoplamiento electrónico extendido.

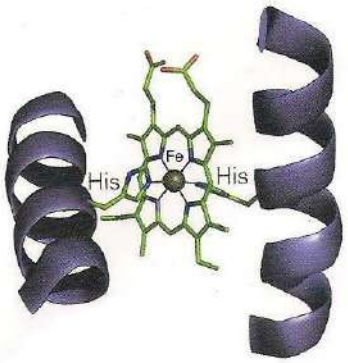
Los citocromos se detectaron hace muchos años como pigmentos celulares (de ahí su nombre). Contienen un grupo Fe–porfirina y el término *citocromo* puede referirse tanto a la proteína individual como a una subunidad de una enzima más grande que contenga al cofactor. Los citocromos relacionados con la transferencia electrónica utilizan el par Fe^{3+}/Fe^{2+} y son generalmente hexacoordinados (**22**), con dos uniones estables axiales con aminoácidos donadores, y el Fe es usualmente de bajo espín en ambos estados de oxidación. Esto contrasta con los citocromos con ligantes como la hemoglobina, para la cual el sexto sitio de coordinación está vacío u ocupado por una molécula de H_2O.

Una buena forma de considerar la capacidad de los citocromos para las transferencias electrónicas rápidas es tratar a los orbitales *d* del Fe(III) y del Fe(II) en términos de un campo octaédrico de ligantes y considerar el traslapo entre los orbitales t_{2g} (las configuraciones son t_{2g}^5 y t_{2g}^6 en el Fe(III) y el Fe(II), respectivamente), ricos en electrones y casi de no enlace, y los orbitales de la porfirina. El electrón entra o sale de un orbital que tiene traslapo π con el orbital molecular antienlazante π^* del sistema anular. Este arreglo proporciona una transferencia electrónica mejorada debido a que los orbitales *d* del átomo de Fe se extienden efectivamente hacia el borde del anillo de porfirina, con lo que decrece la distancia sobre la cual un electrón debe transferirse entre las entidades redox (figura 26.21).



22

El paradigma de los citocromos de TE es el **citocromo *c* mitocondrial** (12 kDa, figura 26.22). Este citocromo se encuentra en el espacio mitocondrial intermembranal, donde aporta electrones a la citocromo *c* oxidasa, que es la enzima responsable de la reducción de O_2 a H_2O al final de la cadena respiratoria transductora de energía (sección 26.10). Los ligantes quinto y sexto con el Fe en el citocromo *c* son la histidina (N-imidazol) y la metionina (S-tioéter, **22**). La metionina no es un ligante común en las metaloproteínas, pero, debido a su neutralidad, se espera que un donador blando estabilice al Fe(II) en vez de al Fe(III). El potencial de reducción del citocromo *c* es de + 0.26 V, que es un valor de los más grandes observados en los citocromos en general. Los citocromos varían en la identidad de los ligantes axiales, así como en la estructura del ligante porfirina (la notación *a*, *b*, *c*, *d*, etc., define las posiciones de máxima absorción en la región visible, pero también se refiere a variaciones en los sustituyentes del anillo de porfirina). Muchos citocromos de TE, en particular los rodeados a cada lado por hélices intermembranales, presentan uniones axiales de bis(histidina) (**23**).



23

En el citocromo *c*, el borde del anillo porfirina está expuesto al disolvente y es la posición en la que los electrones tienen mayor probabilidad de entrar o salir. Las interacciones proteína-proteína específicas son importantes para obtener una transferencia electrónica eficiente y la

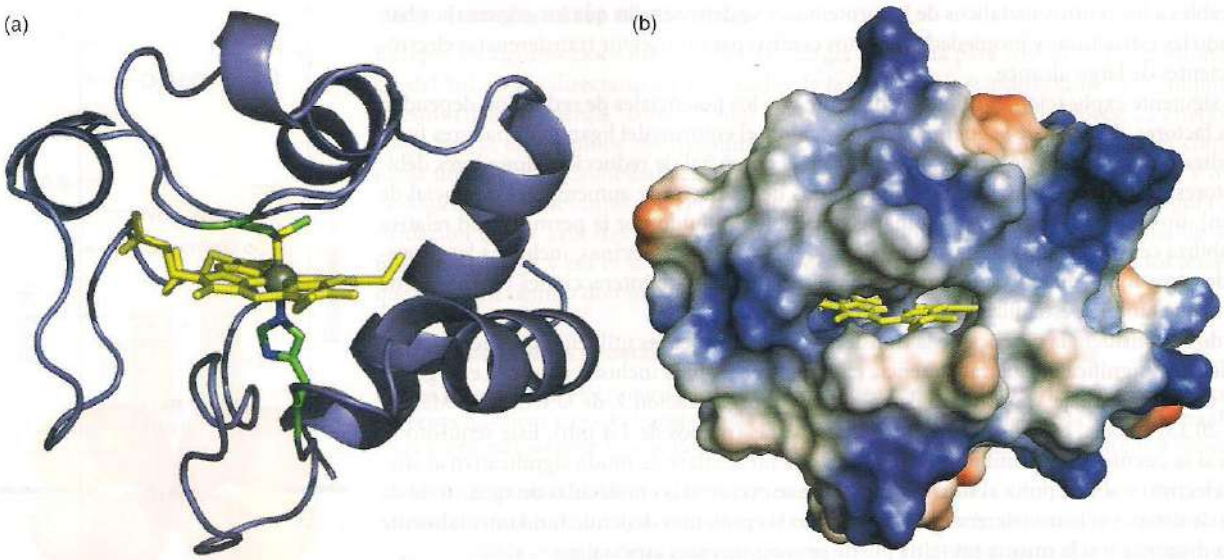


Figura 26.22 Vistas diferentes (pero desde el mismo punto de vista) del citocromo *c* mitocondrial. (a) Estructura secundaria y posición del cofactor hemo. (b) Distribución superficial de la carga, que dirige el acoplamiento con sus pares naturales redox (las áreas roja y azul representan zonas de carga negativa y positiva, respectivamente).

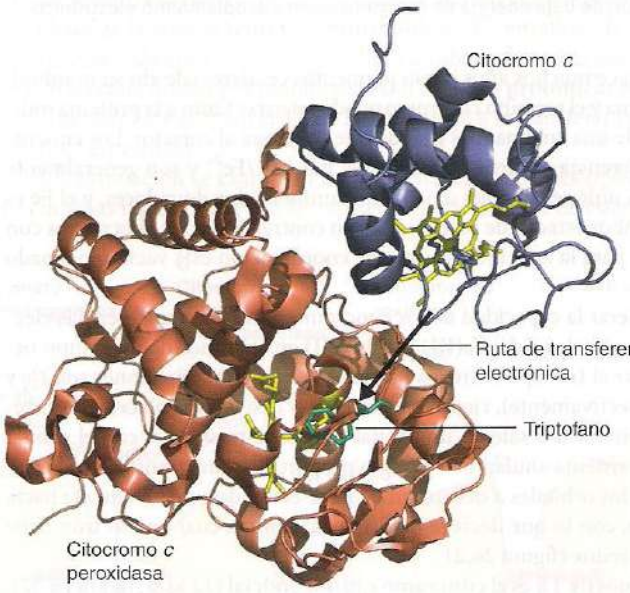


Figura 26.23 Complejo bimolecular de TE entre el citocromo *c* y la citocromo *c* peroxidasa producido por la cocristalización del citocromo *c* con el derivado de Zn de la citocromo *c* peroxidasa. La orientación sugiere una ruta de transferencia electrónica entre los grupos hemo del citocromo *c* y la citocromo *c* peroxidasa que incluye al triptofano.

región que rodea el borde expuesto del anillo de porfirina en el citocromo *c* proporciona un patrón de cargas que es reconocido por la citocromo *c* oxidasa y otras entidades redox. Un ejemplo en particular ha sido bien estudiado: el del citocromo *c* con la citocromo *c* peroxidasa de la levadura. La fuerza motriz para la transferencia electrónica de cualquiera de los dos intermediarios catalíticos de la peroxidasa (sección 26.9) para cada citocromo *c* reducido es de aproximadamente 0.5 V. La figura 26.23 muestra la estructura de un complejo bimolecular formado entre el citocromo *c* y la citocromo *c* peroxidasa. Las interacciones electrostáticas conducen al acercamiento de las dos proteínas dentro de una distancia que es favorable para el tunelaje electrónico rápido entre el citocromo *c* y dos centros redox de la peroxidasa: el cofactor hemo y el triptofano–191 (sección 26.10).

(c) Clusters FeS

Puntos clave: Los clusters Fe-S operan generalmente a potenciales más negativos que los citocromos; están compuestos de Fe(III) o Fe(II) de alto espín con ligantes de azufre en un entorno fundamentalmente tetraédrico.

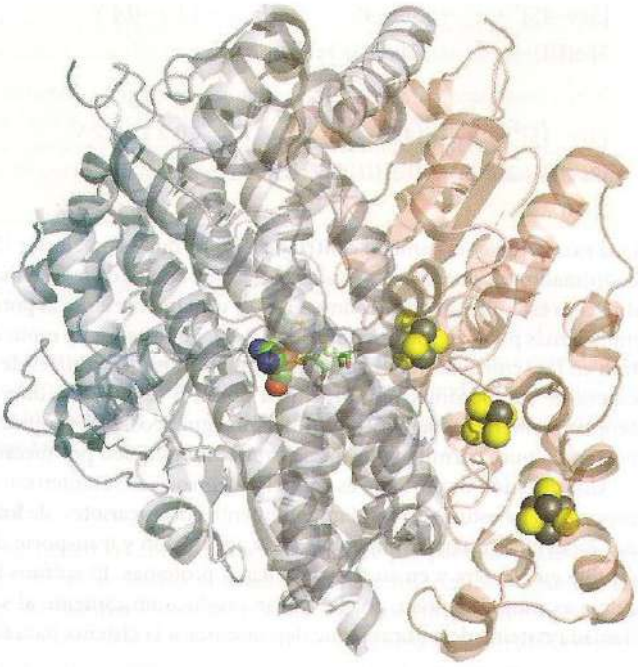
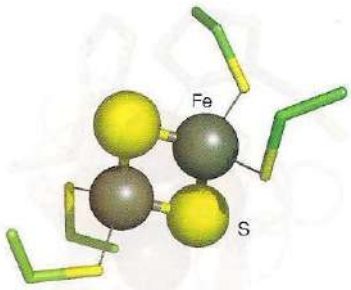
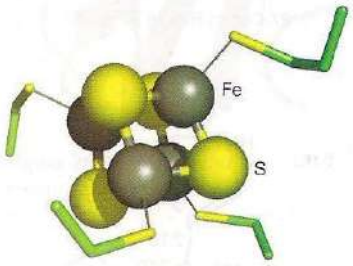


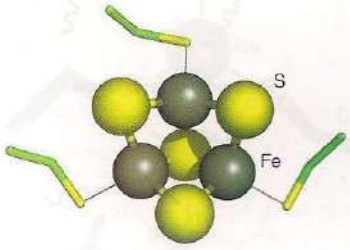
Figura 26.24 Una serie de tres clusters Fe–S proporciona una ruta de transferencia electrónica de largo alcance hacia el sitio activo oculto en las hidrogenasas.



24 [2Fe–2S]



25 [4Fe–4S]



26 [3Fe–4S]

Los clusters de hierro–azufre se encuentran en muchos lados en biología, aunque su importancia sería establecida después de los estudios con citocromos, a causa de su falta de características ópticas distintivas. Por convención, los clusters FeS se representan por medio de corchetes que muestran cuántos átomos Fe y S están presentes, como en [2Fe–2S] (**24**), [4Fe–4S] (**25**) y [3Fe–4S] (**26**). La eficiencia de los clusters de FeS como centros de TE rápidos se debe fundamentalmente a que son capaces de deslocalizar al electrón adicionado en grados diversos, lo que minimiza los cambios en las distancias de enlace y reduce la energía de reorganización. La presencia de ligantes de azufre que proporcionan buenos grupos de entrada es también de importancia. Las pequeñas proteínas de TE que contienen clusters de FeS se conocen como **ferredoxinas**, mientras que en muchas enzimas grandes los clusters de FeS se acomodan en un transmisor, separado por menos de 1.5 nm, para unir posiciones redox remotas de la misma molécula. El concepto de relevador se ilustra en la figura 26.24 con una clase de enzimas conocidas como **hidrogenasas**, que se discutirán en la sección 26.14.

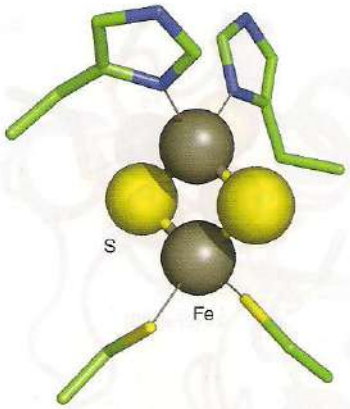
En casi todos los casos, los átomos de Fe están coordinados tetraédricamente con grupos tiolato de cisteína (RS^-) como ligantes proteínicos. El ensamble global, incluidos estos ligantes, se conoce como *centro FeS*. Hay ejemplos en los que uno o más de los átomos de Fe se coordina con ligantes aminoácidos no tiolatos, como el carboxilato, el imidazol y el alkoxilo (serina), o por un ligante exógeno como el H_2O o el OH^-, y el número de coordinación respecto a la posición del Fe puede incrementarse a seis. Los clusters cubano [4Fe–4S] (**25**) y cuboidal [3Fe–4S] (**26**) están cercanamente relacionados como es evidente, e incluso se pueden interconvertir dentro de una proteína si se añade o se elimina Fe de un subsitio. Aparecen también clusters más grandes, como los *superclusters* [8Fe–7S] y [Mo–7Fe–8S–X] encontrados en la nitrogenasa (sección 26.13).

A pesar de la presencia de más de un átomo de Fe, los clusters de FeS generalmente llevan a cabo transferencias de un solo electrón y son buenos ejemplos de sistemas de valencia mixta que incluyen al Fe(III) y el Fe(II). Tienen potenciales de reducción negativos (usualmente más negativos que –0.2 V) por lo que las formas reducidas son buenos agentes reductores:

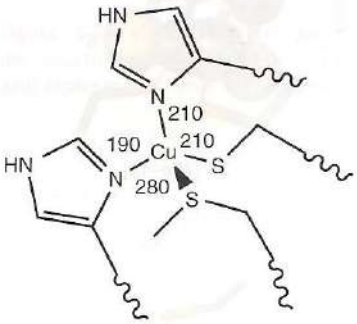
$$[2Fe\text{–}2S]^{2+} + e^- \rightarrow [2Fe\text{–}2S]^+ \qquad E^\circ = 0 \text{ a } -0.4 \text{ V}$$

2Fe(III) {Fe(III):Fe(II)}

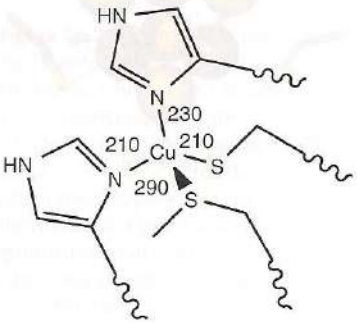
$S = 0$ $S = \frac{1}{2}$



27 Centro Rieske [2Fe–2S]



Plastocianina oxidada



Plastocianina reducida

28 Distancias de enlace (pm) de las uniones ligante-Cu en la plastocianina

$[3Fe–4S]^+ + e^- \rightarrow [3Fe–4S]$ $\quad E^\ominus = +0.1$ a -0.4 V

3Fe(III) $\quad$ {2Fe(III):Fe(II)}

$S = \frac{1}{2}$ $\quad S = 2$

$[4Fe–4S]^{2+} + e^- \rightarrow [4Fe–4S]^+$ $\quad E^\ominus = -0.2$ a -0.7 V

{2Fe(III):2Fe(II)} $\quad$ {Fe(III):3Fe(II)}

$S = 0$ $\quad S = \frac{1}{2}$

Una excepción es el llamado **centro de Rieske**, que es un cluster [2Fe–2S] con un subsitio de Fe coordinado por dos ligantes imidazol neutros en vez de la cisteína (**27**); este ambiente de coordinación estabiliza al hierro como Fe(II) y usualmente eleva el potencial de reducción a un valor mucho más positivo (por encima de +0.2 V). Los estados de espín de los clusters de FeS se muestran en las semirreacciones anteriores: los átomos individuales de Fe son de alto espín, como se espera de su coordinación tetraédrica por el S^{2-}, y surgen diferentes estados magnéticos del acoplamiento ferromagnético y antiferromagnético. Estas propiedades magnéticas son muy importantes, pues permiten que los centros se investiguen por medio de EPR (sección 6.5).

Una cuestión importante es cómo los centros FeS se sintetizan e insertan en la proteína. Este proceso se ha estudiado fundamentalmente en procariotes, de los cuales se conoce qué proteínas específicas están involucradas en la aportación y transporte de átomos de Fe y S, en su ensamble en clusters y en su transferencia a proteínas. El sulfuro libre (H_2S, HS^- o S^{2-}) en una célula es muy venenoso, por lo que se produce únicamente al ser requerido por una enzima llamada cisteína desulfurasa, que descompone a la cisteína para formar iones S^{2-} y alanina.

(d) Centros de transferencia electrónica del cobre

Punto clave: La proteína supera la gran diferencia inherente en geometrías preferidas para el Cu(II) y Cu(I) y obliga al Cu a adoptar una geometría que no se altere con la transferencia electrónica.

El llamado centro "azul" de Cu es el sitio activo de varias proteínas pequeñas de transferencia electrónica, así como de enzimas más grandes (las Cu oxidasas azules) que contienen, adicionalmente, otros sitios de Cu. Los centros azules de Cu tienen potenciales de reducción para el par redox Cu(II)/Cu(I) que se ubican en en el intervalo de 0.15–0.7 V, por lo que suelen ser más oxidantes que los citocromos. El nombre surge del color azul intenso de las muestras puras del estado oxidado, que es resultado de la transferencia de carga del ligante(tiolato) al metal. En todos los casos, el Cu está protegido del agua disolvente y coordinado por un mínimo de dos imidazoles–N y una cisteína–S en una forma casi trigonal plana, con una o dos uniones más grandes con ligantes axiales. Los ejemplos más estudiados son la plastocianina (figura 26.25), una pequeña proteína transportadora de electrones de los cloroplastos, y la azulina, que es una transportadora electrónica en bacterias. Estas pequeñas proteínas tienen una estructura de β-barril, que sostiene a la esfera de coordinación del Cu en una geometría muy rígida. De hecho, las estructuras cristalinas de las formas oxidadas, reducidas (**28**) y apo revelan que los ligantes permanecen en esencia en la misma posición en todos los casos. Como resultado, el centro azul de Cu es muy adecuado para someterse a una transferencia electrónica rápida y eficiente dado que la energía de reorganización es pequeña.

El centro binuclear de Cu conocido como Cu_A está presente en la citocromo *c* oxidasa y en la N_2O reductasa. Cada uno de los dos átomos de Cu (**29**) está coordinado por dos grupos imidazol y un par de ligantes tiolato de cisteína actúan como ligantes puente. En su forma reducida, ambos átomos de Cu son Cu(I). Esta forma sufre oxidación unielectrónica para dar una especie paramagnética púrpura en la que el electrón desapareado se comparte entre los dos átomos de Cu. Una vez más, se observa cómo la deslocalización ayuda a la transferencia electrónica al disminuir la energía de reorganización.

Ejemplo 26.6 Explicación de la función de los centros de TE

El potencial de reducción de los centros Rieske FeS depende mucho del pH, a diferencia de los centros FeS estándar, que únicamente tienen unión con tiolato. Plantee una explicación.

Respuesta Cada uno de los dos ligantes imidazol que coordinan uno de los átomos de Fe en el cluster de Rieske [2Fe–2S] es neutro eléctricamente a pH = 7 y el protón localizado en el átomo de N no coordinado se elimina fácilmente. El p*K* depende del nivel de oxidación del cluster y

existe un gran intervalo de pH en el que los ligantes de imidazol se protonan en su forma reducida pero no en su forma oxidada. Como resultado, el potencial de reducción depende del pH.

Autoevaluación 26.6 Los compuestos simples de Cu(II) muestran un gran acoplamiento hiperfino en EPR con el núcleo del Cu ($I = \frac{3}{2}$ para el ^{65}Cu y ^{63}Cu), mientras que los espectros de EPR de las proteínas azules de Cu muestran un acoplamiento hiperfino mucho más pequeño. ¿Qué sugieren estas observaciones respecto a la naturaleza de la coordinación de los ligantes en los centros azules de Cu?

Figura 26.25 Molécula de plastocianina.

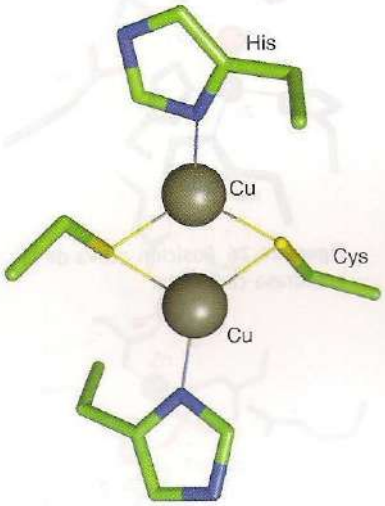
Procesos catalíticos

El papel clásico de las enzimas es como catalizadores muy selectivos para la enorme cantidad de reacciones químicas que se desarrollan en organismos y mantienen las actividades vivientes. En esta sección se ven algunos de los ejemplos más importantes en términos de la idoneidad de ciertos elementos para esos papeles.

26.9 Catálisis ácido-base

Los sistemas biológicos rara vez tienen las condiciones extremas de pH para las cuales puede aparecer catálisis por OH^- o H^+ libres; de hecho, el resultado sería indiscriminado, pues todas las uniones hidrolizables serían su objetivo. Una forma de que los organismos han resuelto este problema ha sido aprovechar las propiedades de ciertos iones metálicos y construir con ellos estructuras proteínicas diseñadas para cumplir con reacciones ácido–base específicas (Brønsted) (sección 4.1).

Los organismos hacen un amplio uso del Zn para conseguir catálisis ácido–base, sin excluir otros metales. Por ejemplo, en numerosas enzimas que tienen Fe(II) y Fe(III), el Mg(II) sirve de catalizador en la piruvato quinasa y la ribulosa difosfato carboxilasa, el Mn es el catalizador en la arginasa (para la hidrólisis de la arginina, generando urea y L–ornitina) y el Ni(II) es el metal activo en la ureasa (para la hidrólisis de la urea, generando amoniaco y dióxido de carbono). Debido a su importancia en la industria y la medicina, muchas de estas enzimas se han estudiado en gran detalle y se han preparado sistemas modelo en esfuerzos para reproducir las propiedades catalíticas y entender la forma de actuar de los inhibidores. Muchos de estos sitios (incluida la arginasa–[Mn,Mn] y la ureasa–[Ni,Ni]) contienen dos o más iones metálicos en un arreglo único para la proteína, y son difíciles de modelar con ligantes simples.



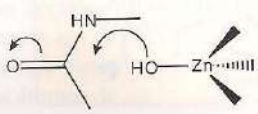
29

(a) Enzimas de zinc

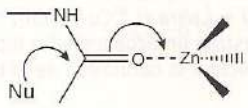
Punto clave: El zinc es muy adecuado para catalizar reacciones ácido–base al ser abundante, inactivo ante reacciones redox y formar uniones fuertes con grupos donadores de residuos de aminoácidos, y los ligantes exógenos como el H_2O se intercambian con rapidez.

Un ion Zn^{2+} tiene altas rapideces de intercambio de ligantes y su poder de polarización significa que el pK de una molécula de agua coordinada es muy bajo. Combinado con una fuerte unión con ligantes proteínicos, el rápido intercambio de ligantes (H_2O o moléculas de sustrato coordinados), adecuada afinidad electrónica, flexibilidad de la geometría de coordinación y sin química redox complicada, el Zn es idóneo para catalizar reacciones ácido–base específicas. La gran familia de enzimas Zn incluye a la anhidrasa carbónica, las carboxipeptidasas, la fosfatasa alcalina, la β-lactamasa (responsable de la resistencia a la penicilina de las bacterias) y la alcohol dehidrogenasa. Típicamente, el Zn está coordinado por tres ligantes aminoácidos (en contraste con los dedos de zinc, que tienen cuatro) y una molécula intercambiable de agua (**14**).

Los mecanismos de las enzimas de Zn se explican normalmente en términos de dos casos límite. En el **mecanismo de hidróxido de Zn**, el Zn funciona cuando se promueve la desprotonación de una molécula de agua unida, con lo cual se crea así un nucleófilo OH^- que puede atacar a un carbono carbonílico:



En el **mecanismo Zn-carbonilo**, el ion Zn actúa directamente como un ácido de Lewis para aceptar un par de electrones del átomo de O carbonílico y su papel es, por tanto, análogo al del H^+ en la catálisis del ácido:



Se conocen reacciones similares con otros grupos X=O, particularmente el P=O como se ve en los ésteres de fosfato. Existe una ventaja evidente de alcanzar dicha catálisis en el Zn o alguna otra especie ácida que esté inmersa en un ambiente estereoselectivo.

La formación y transporte de CO_2 es un proceso fundamental en biología. La solubilidad del CO_2 en agua depende de su hidratación y desprotonación para formar HCO_3^-; sin embargo, la reacción no catalizada para pH = 7 es muy lenta y el proceso aparece con una constante de rapidez menor que 10^{-3} s^{-1}. Como la producción de CO_2 es muy alto en sistemas biológicos, dicha rapidez es demasiado lenta para sostener una vida aeróbica vigorosa en un organismo complejo. El equilibrio CO_2/HCO_3^- es también importante (adicionalmente a su papel en el transporte de CO_2) dado que proporciona una forma de regular el pH de los tejidos.

En 1932 se identificó una enzima, la anhidrasa carbónica (CA, o dióxido de carbono deshidratasa), en células rojas sanguíneas que catalizan esta reacción con una notoria velocidad y se halló que contiene un átomo de Zn por molécula. Ahora se sabe que existen varias formas de CA, todas ellas monómeros con masas molares cercanas a 30 kDa. La enzima mejor estudiada es la CA II de las células rojas sanguíneas, que tiene una frecuencia de hidratación para el CO_2 de unos 10^6 s^{-1}, lo cual la hace una de las enzimas más activas. La estructura cristalina de la CA II humana muestra que el átomo de Zn se localiza en una cavidad cónica a unos 1.6 nm de profundidad, alineado con varios residuos de histidina. El Zn está coordinado por tres ligantes N-His y una molécula de H_2O en un arreglo seudotetraédrico (figura 26.26). Los ligantes neutros de N disminuyen el pK de la molécula unida de agua en unas tres unidades (comparado con el ion acuo), creando así una gran concentración local de OH^- como nucleófilo de ataque. Otros grupos en el hueco del sitio activo, incluidas las histidinas no coordinantes y las moléculas de agua ordenadas, son importantes para mediar en la transferencia protónica (que es el factor determinante de la rapidez) y para unir al CO_2 al sustrato (que no coordina al Zn).

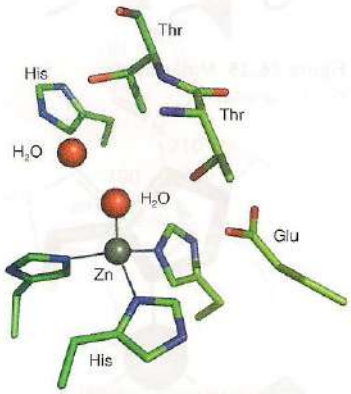


Figura 26.26 Posición activa de la anhidrasa carbónica.

La mejor descripción del mecanismo de acción de la CA (figura 26.27) es en términos de un mecanismo de hidróxido de Zn. La característica clave es la acidez de la molécula de H_2O coor-

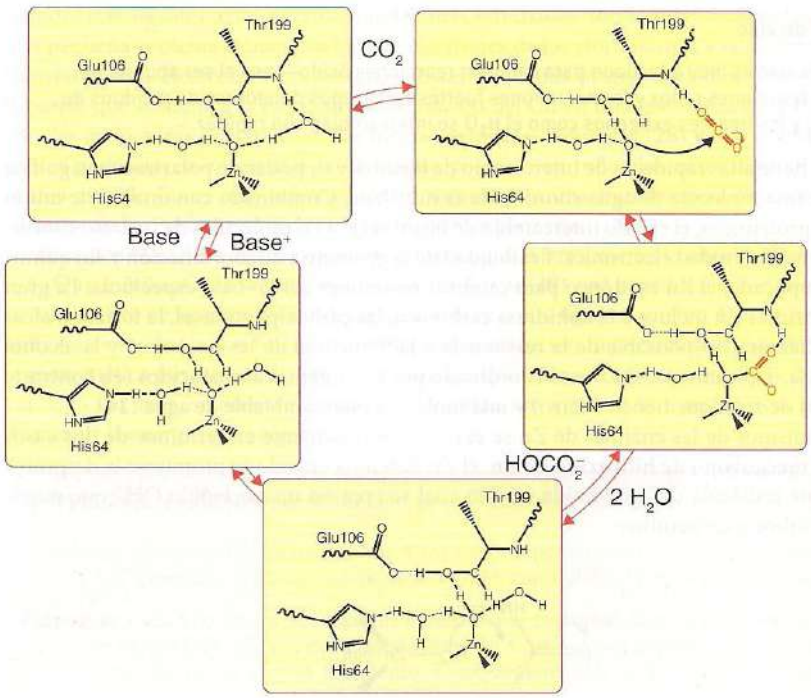


Figura 26.27 Mecanismo de acción de la anhidrasa carbónica que indica la importancia de la transferencia protónica en esta reacción muy rápida.

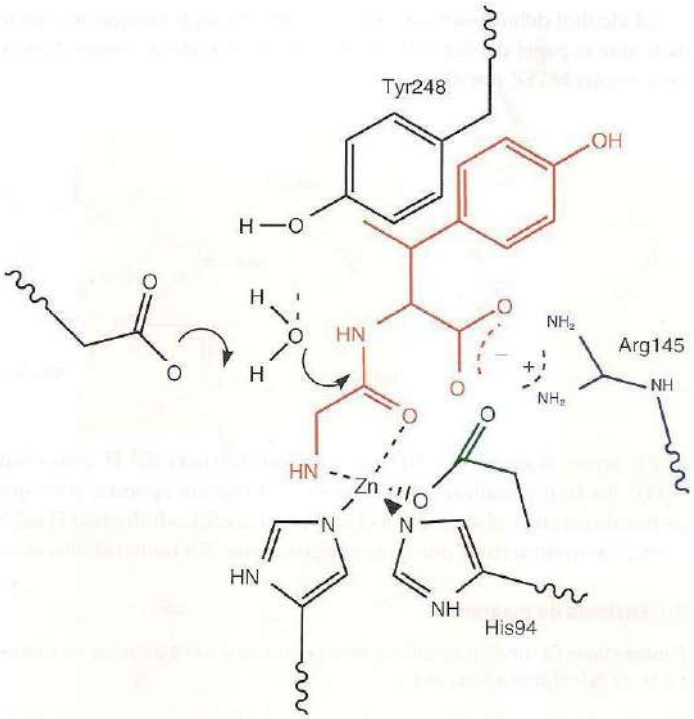


Figura 26.28 Estructura del sitio activo de la carboxipeptidasa unida a un péptido inhibidor (en rojo).

dinada al Zn, ya que el ion coordinado OH^- producido después de la desprotonación es lo suficientemente nucleofílico como para atacar una molécula cercana de CO_2 unida no covalentemente. Este ataque origina un HCO_3^- coordinado, que se libera a continuación.

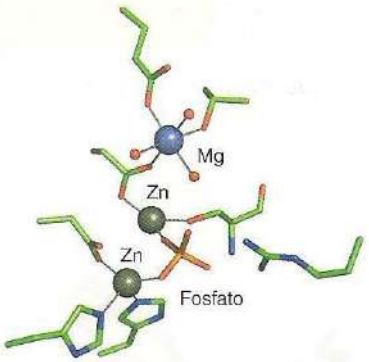
La carboxipeptidasa (CPD, 34.6 kDa) es una exopeptidasa, una enzima que cataliza la hidrólisis de los aminoácidos carboxiloterminales que contienen una cadena lateral alifática voluminosa o aromática. Existen dos tipos de enzimas que contienen Zn y ambas se sintetizan como precursores inactivos en el páncreas para secretarlas en el tracto digestivo. La mejor estudiada es la CPD A, que actúa sobre los residuos aromáticos terminales, mientras que el CPD B actúa sobre residuos básicos.

La estructura de rayos X del CPD muestra que el Zn se localiza a un lado de una ranura en la que se une el sustrato. Éste se coordina con dos ligantes histidina-N, un glutamato-CO_2^- (bidentado) y una molécula de H_2O débilmente unida (figura 26.28). Las estructuras de la enzima obtenida en presencia de inhibidores glicilo muestran que la molécula de H_2O se ha movido del átomo de Zn, el cual ha quedado coordinado ahora al O carbonílico de la glicina, lo cual sugiere un mecanismo de Zn-carbonilo. El grupo guanidinio de una arginina cercana se une al grupo carboxilo terminal, mientras que la tirosina proporciona el reconocimiento aromático/hidrofóbico.

La fosfatasa alcalina (AP) permite conocer los detalles de los centros catalíticos de Zn que contienen más de un átomo central. La enzima cataliza la hidrólisis de los monoésteres de fosfato:

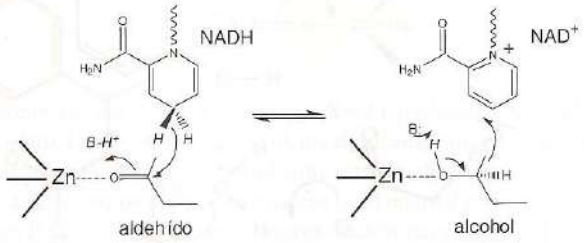
$$R{-}OPO_3^{2-} + H_2O \rightarrow ROH + HOPO_3^{2-}$$

Se encuentra en tejidos tan diversos como el intestino y el hueso, donde está en las membranas de los osteoblastos, que son células que forman los sitios de nucleación de los cristales de hidroxiapatita. La AP cataliza la descomposición general de los fosfatos orgánicos, incluido el ATP, con el fin de proporcionar el fosfato requerido para el crecimiento óseo. Como implica su nombre, su pH óptimo es la región ligeramente alcalina. El sitio activo de la AP contiene dos átomos de Zn localizados a una separación de sólo unos 0.4 nm con un ion Mg cercano. La estructura cristalina del complejo enzima-fosfato (**30**) revela que el ion fosfato (el producto de la reacción normal) puentea a los dos átomos de Zn.



30

La alcohol dehidrogenasa (ADH) se discute aquí aunque se clasifique como enzima redox, dado que el papel del Zn es de nuevo como un ácido de Lewis. La reacción catalizada es la reducción del NAD^+ por alcohol:



El Zn activa el grupo C—OH hacia la transferencia del H como hidruro a una molécula de NAD^+. Es fácil visualizar esta reacción en dirección opuesta, en la que el Zn polariza al grupo carbonilo e induce el ataque por el átomo nucleofílico hidrúrico H del NADH. La alcohol hidrogenasa es un dímero α_2 que contiene posiciones Zn tanto catalíticas como estructurales.

(b) Enzimas de magnesio

Puntos clave: La función catalítica directa principal del magnesio es como centro catalítico de la ribulosa difosfato carboxilasa.

El catión Mg^{2+} confiere menor polarización a los ligantes coordinados que el Zn^{2+} (a menudo se hace referencia al Mg^{2+} como un "ácido más débil" que el Zn^{2+}); sin embargo, en comparación con el Zn, es mucho más móvil y la células contienen altas concentraciones de iones Mg^{2+} no complejado. Su papel principal en la catálisis enzimática es como complejo Mg–ATP (**1**), que es el sustrato en las **kinasas**, que son enzimas que transfieren grupos fosfato, los cuales activan al compuesto objetivo o causan que cambie su configuración. Las quinasas son controladas por la calmodulina (sección 26.4) y otras proteínas, por lo que forman parte del mecanismo de señalización de los organismos superiores.

Un ejemplo importante de una enzima de Mg en el que éste actúa aparte del ATP es la ribulosa 1,5–difosfato carboxilasa, conocida comúnmente como *rubisco*. Esta enzima, la más abundante en la biosfera, es la responsable de la producción de biomasa por los organismos oxigénicos fotosintéticos y de la eliminación de CO_2 de la atmósfera (globalmente, de unos 10^{11} t de CO_2 anuales). El rubisco es una enzima del **ciclo de Calvin**, que son etapas de la fotosíntesis que pueden tener lugar en la oscuridad, en la que cataliza la incorporación de CO_2 a una molécula de ribulosa 1,5–difosfato (figura 26.29). El ion Mg^{2+} está coordinado octaédricamente por grupos carboxilato de los residuos de glutamato y aspartato, tres moléculas de H_2O y un carbamato derivado de un residuo de lisina. El carbamato se forma por una reacción entre el CO_2 y el NH_2–terminal, en un proceso de activación que necesita Mg^{2+} para unirse. En el ciclo catalítico, la unión de ribulosa 1,5–difosfato desplaza dos moléculas de H_2O y la abstracción protónica asistida por el carbamato origina un enolato coordinado. Este intermediario reacciona con el CO_2 y forma una nueva unión C—C; entonces el producto se divide en dos nuevas especies de tres carbonos y el ciclo continúa. El enolato reactivo también reacciona con el O_2, en cuyo caso el resultado es una degradación oxidante del sustrato: por esta razón, la enzima se suele llamar ribulosa 1,5–difosfato carboxilasa–oxigenasa. Se observa aquí una diferencia con el Zn, el cual favorecería el enlace por medio de ligantes más suaves y un número de coordinación más bajo. El rubisco requiere un ion metálico muy abundante que combine una buena acidez de Lewis con una unión débil.

(c) Enzimas de hierro

Puntos clave: Las fosfatasas ácidas contienen una posición metálica dinuclear que contiene Fe(III) en conjunto con Fe, Zn o Mn; a su vez, la aconitasa contiene un cluster de [4Fe–4S], uno de cuyos subsitios se modifica para manipular los sustratos.

Las fosfatasas ácidas, a veces denominadas fosfatasas ácidas "púrpura" (PAP) en razón de su color intenso, aparecen en varios órganos de los mamíferos, particularmente en el bazo bovino

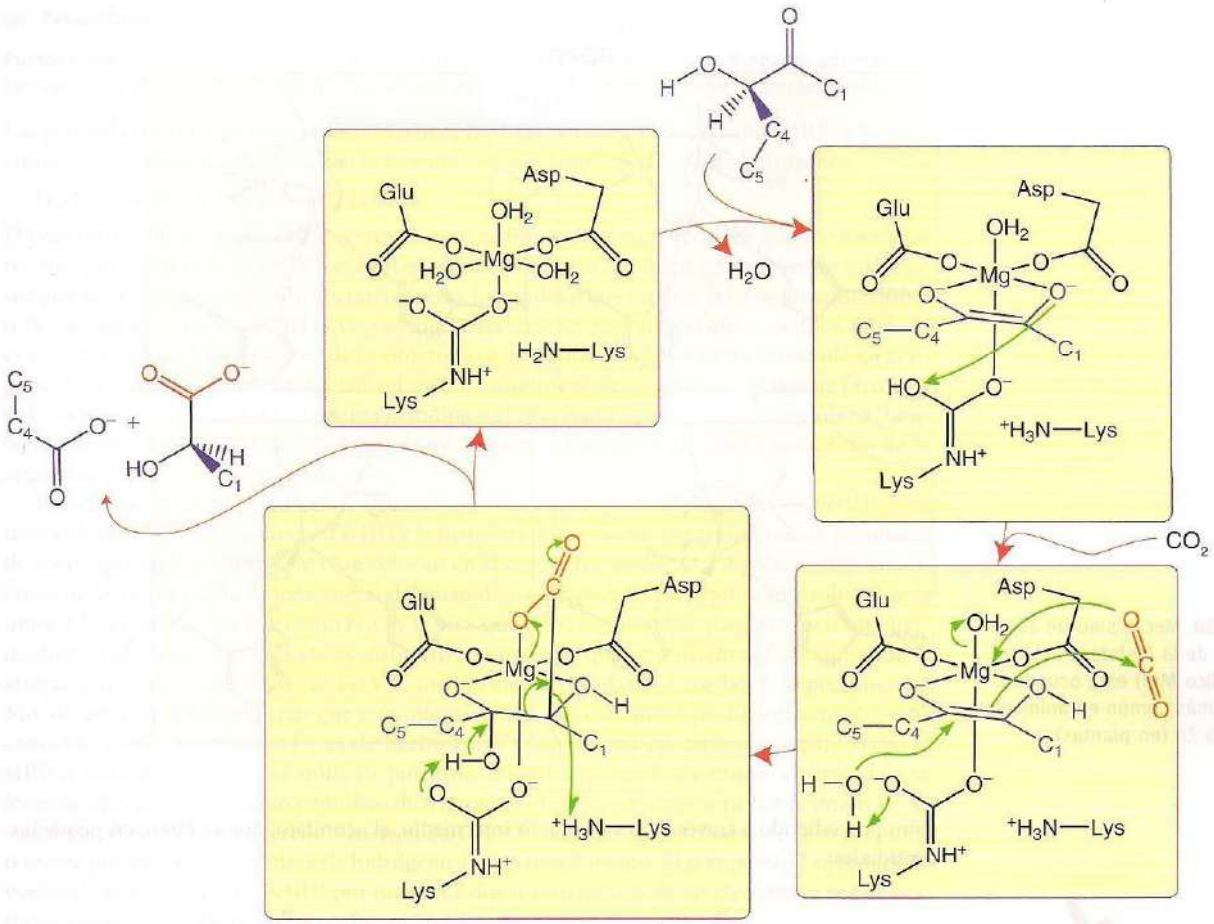
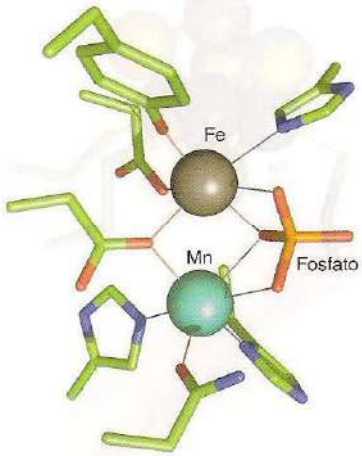


Figura 26.29 Mecanismo de acción de la ribulosa 1,5-difosfato carboxilasa, que es la enzima responsable de eliminar el CO_2 de la atmósfera y "fijarla" en moléculas orgánicas de las plantas.

y el útero porcino. Las fosfatasas ácidas catalizan la hidrólisis de los ésteres de fosfato, con actividad óptima en condiciones moderadamente ácidas. Están involucradas en el mantenimiento de los huesos y la hidrólisis de proteínas fosforiladas (por lo cual son importantes en la señalización) y también pueden tener otras funciones, como el transporte de Fe. Los colores rosa o púrpura de las fosfatasas ácidas se deben a una transición de transferencia de carga tirosinato → Fe(III) a 510–550 nm ($\varepsilon = 4\,000$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}). El sitio activo contiene dos átomos de Fe unidos por ligantes, similares a la hemeritrina (**21**). Las fosfatasas ácidas son inactivas en el estado {Fe(III)Fe(III)}, en el que se aíslan frecuentemente. En el estado activo, un Fe se reduce a Fe(II). Ambos átomos de Fe son de alto espín y permanecen así durante las diversas etapas de las reacciones.

Las fosfatasas ácidas también aparecen en plantas, y en estas enzimas el Fe se reemplaza por Zn o Mn. El sitio activo de una fosfatasa ácida del frijol (**31**) muestra cómo el fosfato se coordina con los iones Fe(III) y Mn(II). En el mecanismo mostrado en la figura 26.30 se aprecia una rápida unión del grupo fosfato del éster con el subsitio metálico divalente (M(II)), después ésta es atacada por un ion OH^- formado en el subsitio más ácido Fe(III). El centro de FeZn se encuentra también en una enzima importante llamada *calcineurina*, que cataliza la fosforilación de los residuos de serina o treonina en ciertas superficies proteínicas, en particular un factor de transcripción relacionado con el control de la respuesta inmune. La calcineurina se activa mediante la unión del Ca^{2+} tanto directamente como a través de la calmodulina.



31

La aconitasa es una enzima esencial del **ciclo de los ácidos tricarboxílicos**, que es la fuente principal de producción energética en organismos superiores, donde cataliza la interconversión de citrato e isocitrato en una reacción que involucra formalmente deshidratación y rehidrata-

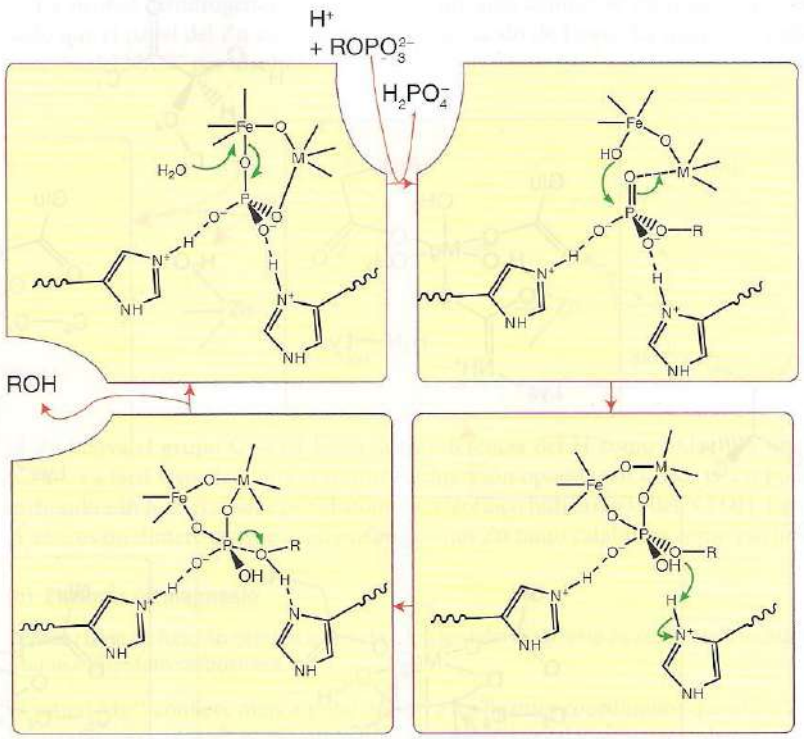
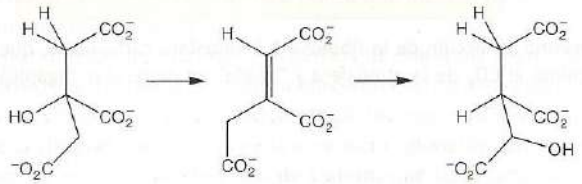
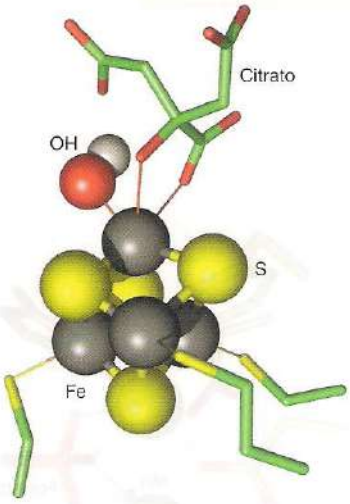


Figura 26.30 Mecanismo de acción propuesto de la fosfatasa ácida. El sitio metálico M(II) está ocupado por el Fe (más común en animales) o por Mn o Zn (en plantas).

ción, procediendo a través de un producto intermedio, el aconitato, que se libera en pequeñas cantidades:





32

La forma activa de la enzima contiene un cluster [4Fe–4S], que se degrada a [3Fe–4S] cuando la enzima es expuesta al aire. El sitio de catálisis es el átomo de Fe que se pierde al oxidarse. La estructura muestra que este único subsitio no está coordinado por una S-cisteína, sino por una molécula de agua, lo cual explica por qué este Fe es más lábil.

Un mecanismo plausible para la acción de la aconitasa, basado en evidencia estructural, cinética y espectroscópica, implica la unión del citrato con la subunidad activa del Fe, que incrementa su número de coordinación a seis (**32**). El átomo de Fe polariza una unión C—O y se abstrae OH, mientras una base cercana acepta un protón. El sustrato ahora gira y el OH y H se reinsertan sobre una posición diferente. Una forma de aconitasa que se encuentra en el citoplasma tiene otro papel intrigante, el de sensor de Fe, lo que se explica en la sección 26.15.

26.10 Enzimas que se encargan del H_2O_2 y el O_2

En la sección 26.7 se vio cómo los organismos han desarrollado sistemas que transportan O_2 en forma reversible y lo entregan sin cambios donde se le requiera. En esta sección se describe cómo se reduce el O_2 catalíticamente, ya sea por la producción de energía o por la síntesis de moléculas orgánicas oxigenadas. Se comienza por considerar un caso simple, el de la reducción del peróxido de hidrógeno, ya que esta discusión introduce al Fe(IV) como intermediario de muchos procesos biológicos. Al final se completa un ciclo notable, que es la producción de O_2 a partir del H_2O, catalizado por un singular cluster de manganeso-calcio.

(a) Peroxidasas

Puntos clave: Las peroxidasas catalizan la reducción del dañino peróxido de hidrógeno; además, son ejemplos importantes de los intermediarios de Fe(IV) que pueden aislarse y caracterizarse.

Las peroxidasas que contienen el grupo hemo, como la peroxidasa del rábano (HRP) y la citocromo *c* peroxidasa (CcP), catalizan la eliminación del dañino peróxido de hidrógeno:

$$H_2O_2(ac) + 2\,e^- + 2\,H^+(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l)$$

El gran interés químico que existe acerca de estas enzimas recae en el hecho de que son los mejores ejemplos químicos de Fe(IV), el cual es un intermediario catalítico importante en numerosos procesos biológicos que involucran oxígeno. La catalasa, que cataliza la termodinámicamente favorecida desproporción del H_2O_2 y es una de las enzimas más activas que se conoce, también es una peroxidasa. El sitio activo de la citocromo *c* peroxidasa de la levadura mostrada en la figura 26.31 indica cómo es manipulado el sustrato durante el ciclo catalítico. El ligante proximal es la cadena lateral de imidazol de una histidina y el hueco distal, como en la mioglobina, también contiene una cadena lateral de imidazol, pero existe también un grupo guanidinio de la arginina.

El ciclo catalítico mostrado en la figura 26.32 comienza a partir de la forma de Fe(III). Una molécula de H_2O_2 se coordina al Fe(III) y la histidina distal media una transferencia protónica, de modo que ambos átomos de H se colocan en el átomo remoto de O. La polarización simultánea de la unión por la cadena lateral del guanidinio conduce a una ruptura heterolítica de la unión O—O: una mitad sale como H_2O y la otra permanece unida al Fe para producir un intermediario muy oxidante. Aunque es instructivo considerar que este sistema es un átomo de O atrapado (o un ion O^{2-} unido al Fe(V)), mediciones detalladas por medio de espectroscopia Mössbauer y de EPR muestran que este intermediario tan oxidante (que históricamente se ha conocido como "compuesto I") es de hecho Fe(IV) con un radical catiónico orgánico. En el HRP, el radical se ubica en el anillo de porfirina, mientras que en la citocromo c peroxidasa se localiza en el cercano residuo peptídico de triptofano–191. Las descripciones de la unión Fe–O van desde el Fe(IV)═O ("ferrilo") hasta el Fe(IV)–O···H, en el que el átomo de O se proptona o se une por medio de un enlace de hidrógeno a un grupo donador. El compuesto I se reduce de vuelta al estado de reposo Fe(III) por medio de dos transferencias de un electrón ya sea de sustratos orgánicos o del citocromo *c* (figura 26.23).

(b) Oxidasas

Puntos clave: Las oxidasas son enzimas que catalizan la reducción del O_2 a agua o peróxido de hidrógeno sin incorporar átomos de O en el sustrato oxidable; incluye la citocromo *c* oxidasa, la enzima que es una base para todas las formas superiores de vida.

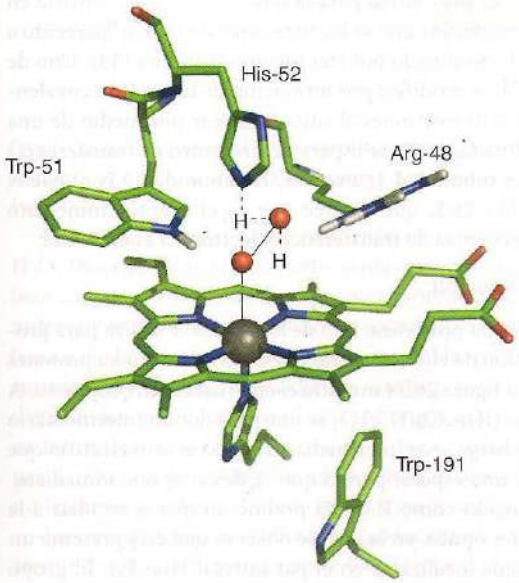


Figura 26.31 Sitio activo de la citocromo *c* peroxidasa de la levadura que muestra los aminoácidos esenciales para la actividad e indica cómo se une el peróxido en el bolsillo distal.

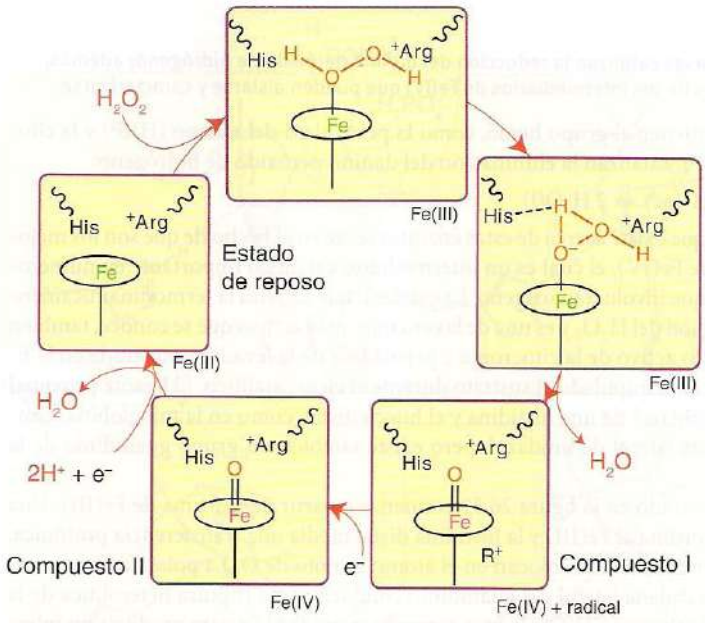
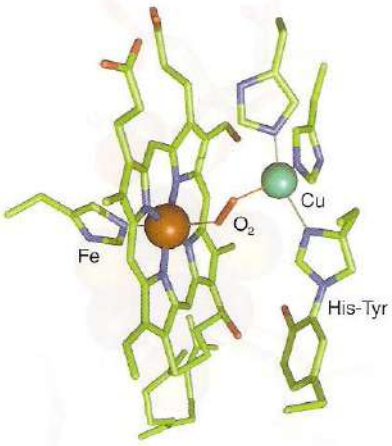


Figura 26.32 Ciclo catalítico de las peroxidasas que contienen grupo hemo.

La citocromo *c* oxidasa es una enzima unida a la membrana que cataliza la reducción de cuatro electrones del O_2 a agua y utiliza el citocromo *c* como donador electrónico. La diferencia de potencial entre las dos semirreacciones es de más de 0.5 V, pero esto no refleja las termodinámica real, pues la reacción real catalizada por la citocromo *c* oxidasa es:

$$O_2(g) + 4\,e^- + 8\,H^+(\text{dentro}) \rightarrow 2\,H_2O(l) + 4\,H^+(\text{fuera})$$

Esta reacción incluye cuatro H^+ que no se consumen químicamente pero son "bombeados" a través de la membrana en contra de un gradiente de concentración. Dicha enzima se llama **bomba electrogénica de iones** (o bomba de protones). En los eucariotes, la citocromo *c* oxidasa se localiza en la membrana interior de las mitocondrias y tiene muchas subunidades (figura 26.33), aunque algunas bacterias producen una enzima más simple; además, contiene tres átomos de Cu y dos átomos de Fe-hemo, así como un átomo de Mg y otro de Zn. Los átomos de Cu y Fe se acomodan en tres sitios principales. El sitio activo para la reducción del O_2 consiste en una Fe-porfirina(hemo–a_3) parecida a la mioglobina que se localiza cerca de un Cu "parecido a la semihemocianina" (conocido como Cu_B) coordinado por tres ligantes histidina (**33**). Uno de los ligantes imidazol de la histidina con el Cu se modifica por formación de una unión covalente con una tirosina adyacente. Se proporcionan electrones al sitio dinuclear por medio de una segunda Fe-porfirina (hemo–a) hexacoordinada, como se espera de un centro de transferencia electrónica. Estos centros se localizan en la subunidad 1; a su vez, la subunidad 2 contiene el centro dinuclear Cu_A descrito en la sección 26.8, que se cree que es el aceptor inmediato del electrón que llega del citocromo *c*. La secuencia de transferencia electrónica es entonces:



33

$$\text{Citocromo } c \rightarrow Cu_A \rightarrow \text{hemo } a \rightarrow \text{sitio binuclear}$$

La enzima contiene dos canales de transferencia protónica, uno de los cuales se utiliza para proveer los protones necesarios para la producción de H_2O, mientras que el otro se usa para protones que se bombean a través de la membrana. La figura 26.34 muestra el ciclo catalítico propuesto. A partir del estado en el que el sitio activo es Fe(II)—Cu(I), el O_2 se une para dar un intermediario (oxi) que recuerda la oximioglobina; sin embargo, este intermediario atrapa el otro electrón que está disponible inmediatamente y produce una especie peroxi que se descompone inmediatamente para generar un intermediario conocido como P. Se ha podido atrapar y estudiar a la especie P por medio de espectroscopia EPR y óptica, en la cual se observa que está presente un ferril Fe(IV) y un radical orgánico que puede localizarse en el par inusual His–Tyr. El grupo

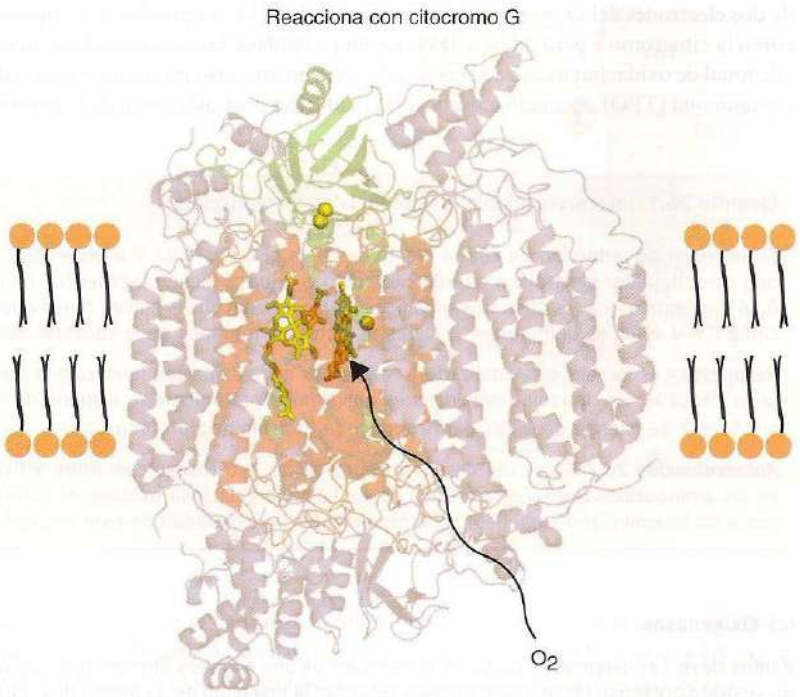


Figura 26.33 Estructura de la citocromo *c* oxidasa tal como aparece en la membrana, mostrando las ubicaciones de los centros redox y los sitios para la reacción con el O_2 y el citocromo *c*.

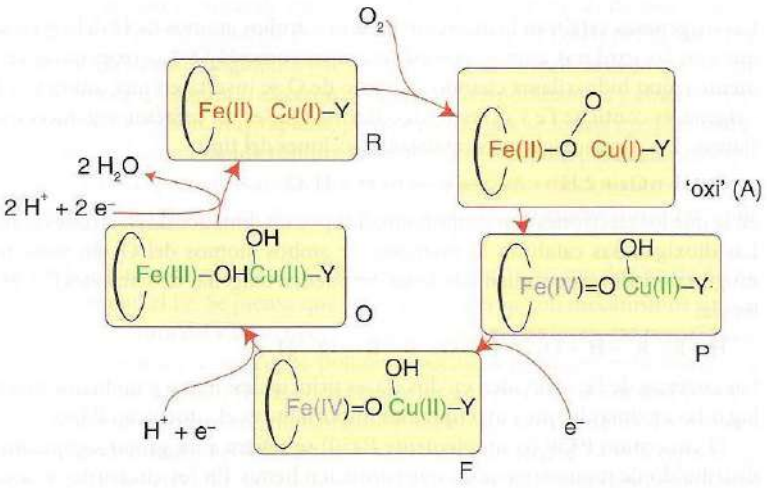
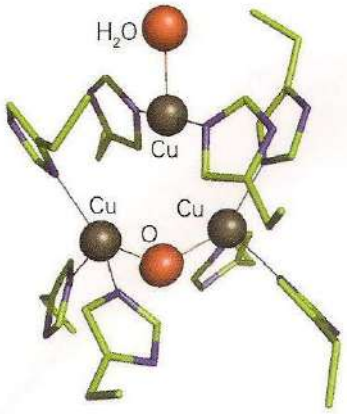


Figura 26.34 Ciclo catalítico de la citocromo *c* oxidasa. Los intermediarios se clasifican de acuerdo con la convención actual. Los electrones se proporcionan a partir de otro hemo y Cu_A. Durante el ciclo, se bombean cuatro H^+ adicionales a través de la membrana.

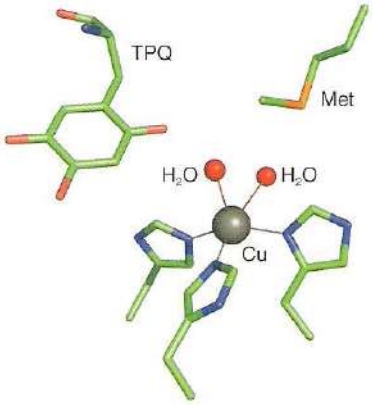
ferrilo se forma por ruptura heterolítica del O_2 y produce una molécula de agua. El papel de un radical catiónico se resalta de nuevo: sin este radical, el Fe tendría que ser asignado como Fe(V).

Las oxidasas azules de Cu contienen un centro azul de Cu que cataliza la reducción de O_2 a H_2O. Dos ejemplos, la ascorbato oxidasa y una clase más grande conocida como lacasas, están bien caracterizadas, mientras que otra proteína, la ceruloplasmina, aparece en el tejido de mamíferos y es el menos entendido. La ascorbato oxidasa aparece en la piel de frutos como la calabaza o el chayote. *Su función puede ser doble: proteger la pulpa de la fruta del* O_2 *y oxidar los sustratos fenólicos a intermediarios que forman la piel del fruto. Las lacasas están ampliamente* distribuidas, sobre todo en plantas y hongos que las secretan para catalizar la oxidación de los sustratos fenólicos. El sitio activo en el que se reduce el O_2 (**34**) está bien inmerso y contiene un par de átomos de Cu ligados en la forma oxidada por medio de un átomo puente de O, con un tercer átomo de Cu situado muy cerca, completando un arreglo casi triangular.



34

Las aminooxidasas catalizan la oxidación de aminas a aldehídos utilizando sólo un único átomo de Cu que va y viene entre Cu(II) y Cu(I), aunque la enzima lleva a cabo una reducción



35

de dos electrones del O_2 y produce una molécula de H_2O_2. El problema se supera debido a que, como la citocromo *c* peroxidasa y la citocromo *c* oxidasa, las aminooxidasas tienen una fuente adicional de oxidación localizada cerca del metal, en este caso un cofactor especial denominado *topaquinona* (TPQ), formado a partir de la oxidación postraslacional de la tirosina (**35**).

Ejemplo 26.7 Interpretación de los potenciales de reducción

El potencial de reducción de cuatro electrones para el O_2 es 0.82 V a pH = 7. El citocromo *c*, que es el donador electrónico para la citocromo *c* oxidasa, tiene un potencial de reducción de 0.26 V, mientras que los sustratos orgánicos de lacasas micóticas suelen tener valores tan altos como 0.7 V. ¿Cuál es la importancia de estos datos en términos de la conservación energética?

Respuesta Las lacasas son catalizadores eficientes de la oxidación fenólica y la fuerza impulsora es pequeña. La citocromo *c* oxidasa es una bomba protónica y se dispone de unos 2 eV (4 × 0.56 eV) de energía de Gibbs para conducir la transferencia protónica.

Autoevaluación 26.7 Antes del descubrimiento de las estructuras con sitios activos inusuales en las aminooxidasas y en otra enzima de Cu llamada galactosa oxidasa, el Cu(III) se propuso como un intermediario catalítico. ¿Qué propiedades se esperarían de este estado?

(c) Oxigenasas

Puntos clave: Las oxigenasas catalizan la inserción de uno o ambos átomos de O derivados del O_2 en un sustrato orgánico; las monooxigenasas catalizan la inserción de un átomo de O mientras que el otro átomo de O se reduce a H_2O; las dioxigenasas catalizan la incorporación de ambos átomos.

Las oxigenasas catalizan la inserción de uno o ambos átomos de O del O_2 en sustratos, en tanto que con las oxidasas ambos átomos terminan como H_2O. Las oxigenasas se conocen comúnmente como hidroxilasas cuando el átomo de O se inserta en una unión C—H. La mayoría de oxigenasas contiene Fe y el resto Cu o flavina, que es un cofactor orgánico. Existen muchas variantes. Las monooxigenasas catalizan reacciones del tipo

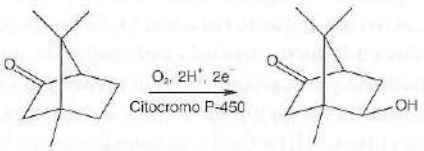
$$R{-}H + O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow R{-}O{-}H + H_2O$$

en la que los electrones son proporcionados por un donador de electrones como la proteína FeS. Las dioxigenasas catalizan la inserción de ambos átomos del O_2 en sustratos, sin requerirse ningún donador electrónico adicional. Se pueden oxigenar dos uniones C—H en la misma molécula:

$$H{-}R{-}R'{-}H + O_2 \rightarrow H{-}O{-}R{-}R'{-}O{-}H$$

Las enzimas de Fe se dividen en dos clases principales: hemo y no hemo. Se explican en primer lugar las enzimas hemo, cuyo tipo más importante es el citocromo P450.

El citocromo P450 (o simplemente *P450*) se refiere a un grupo significativo y ampliamente distribuido de monooxigenasas que contienen hemo. En los eucariotes se localizan particularmente en las mitocondrias y en animales superiores se concentran en tejido hepático; además, desempeñan un papel esencial en biosíntesis (por ejemplo, transformaciones de esteroides), como la producción de progesterona. La designación P450 surge de la intensa banda de absorción que aparece a 450 nm cuando las soluciones que contienen a la enzima (pueden ser incluso extractos crudos de tejido) se tratan con un agente reductor y monóxido de carbono, lo que produce el complejo Fe(II)–CO. La mayoría de los P450 son enzimas complejas unidas a la membrana y difíciles de aislar. Mucho de lo que se sabe actualmente sobre ellas surge de estudios llevados a cabo con una enzima P450cam, que se aísla de la bacteria *Pseudomona putida*. Este organismo usa alcanfor como su única fuente de carbono y la primera etapa es la oxigenación de la posición 5:



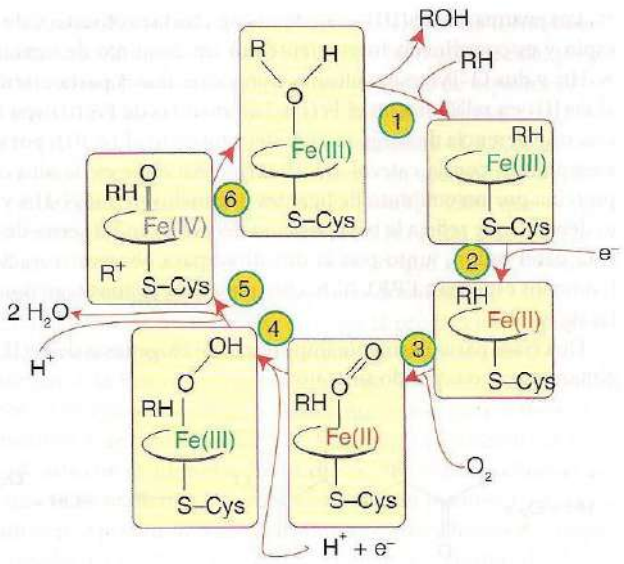
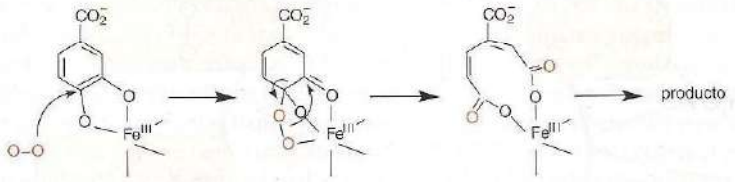


Figura 26.35 Ciclo catalítico del citocromo P450.

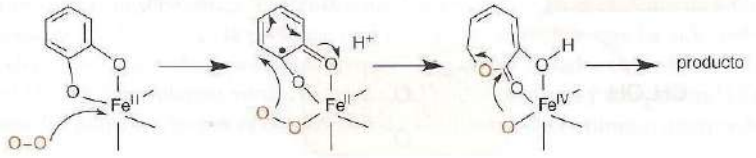
Al estudiar el ciclo catalítico se ha utilizado una combinación de métodos espectroscópicos y cinéticos (figura 26.35). A partir de la enzima en reposo, que es de Fe(III), la unión del sustrato en el hueco del sitio activo (1) induce la liberación de una molécula coordinada de H_2O. Este paso se detecta como un cambio en el estado de bajo espín ($S = \frac{1}{2}$) a alto espín ($S = \frac{5}{2}$), incrementándose el potencial de reducción y causando que se transfiera un electrón (2) de una proteína pequeña con contenido de [2Fe–2S] conocida como putidarredoxina. El Fe(II) pentacoordinado que se forma se parece a la desoximioglobina y se une al O_2 (3). A diferencia de lo que sucede en la mioglobina, la adición de un segundo electrón es favorable termodinámica y cinéticamente. Las reacciones ulteriores (4–6) son muy rápidas, pero se piensa que se forma un intermediario peróxido de Fe(III) que sufre una rápida ruptura heterolítica O—O para producir una especie similar al compuesto I de las peroxidasas. En lo que se conoce como **mecanismo de rebote de oxígeno**, el grupo Fe(IV)═O abstrae un átomo de H del sustrato y lo vuelve a insertar como un radical OH.

Este proceso es notable, pues contribuye a la "domesticación" de un átomo de O o de un radical OH por acoplamiento con el Fe. Se piensa que otros P450 operan con mecanismos similares, pero difieren en la arquitectura del sitio activo, el cual, a diferencia de los de las peroxidasas, es predominantemente hidrofóbico, con grupos polares específicos presentes para orientar al sustrato orgánico de forma que la unión R—H correcta sea llevada cerca de la entidad Fe═O.

Las oxigenasas no hemo se distribuyen ampliamente y suelen ser dioxigenasas. La mayoría contiene un átomo de Fe individual en el sitio activo y se clasifica de acuerdo a si la especie activa en la proteína es Fe(III) o Fe(II). En las enzimas Fe(III), que se conocen (históricamente) también como **intradioloxigenasas**, el átomo de Fe funciona como un ácido de Lewis catalizador y activa al sustrato orgánico hacia el ataque por medio de O_2 no coordinante:

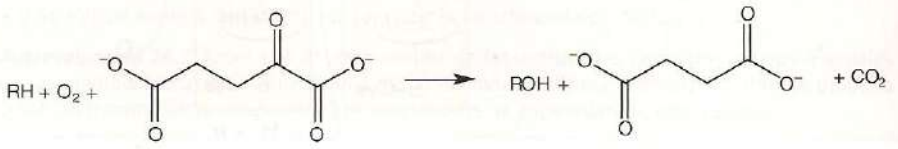


En contraste, en las enzimas Fe(II), que se conocen históricamente como **extradioloxigenasas**, el Fe se une directamente al O_2 y lo activa para atacar al sustrato orgánico:

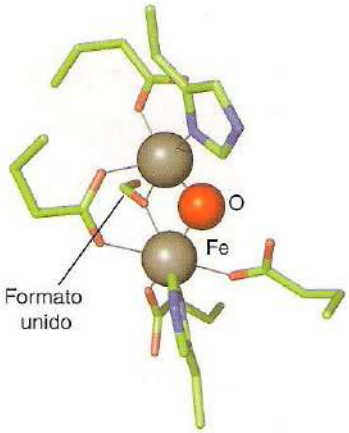


Las enzimas de Fe(III) se ejemplifican con la protocatecuato 3,4–dioxigenasa: el Fe es de alto espín y es coordinado fuertemente por un conjunto de ligantes proteínicos que incluyen dos N-His y dos O-Tyr, estos últimos donadores duros particularmente adecuados para estabilizar al Fe(III) en relación con el Fe(II). Las enzimas de Fe(III) son de color rojo profundo debido a una transferencia de carga intensa del tirosinato al Fe(III); por su parte, las enzimas de Fe(II) se ejemplifican con la catecol 2,3–dioxigenasa: el Fe es de alto espín y coordinado dentro de la proteína por un conjunto de ligantes que incluyen dos N-His y un grupo carboxilato. La unión es débil, lo que refleja la baja posición del Fe(II) en las series de Irving–Williams (sección 20.1). Esta débil unión, junto con la dificultad para observar características espectroscópicas útiles (como los espectros EPR), ha hecho que estas enzimas sean mucho más difíciles de estudiar que las de Fe(III).

Una clase paricularmente importante de oxigenasas de Fe(II) utiliza una molécula de 2–oxoglutarato como segundo sustrato:



El principio de las **oxigenasas dependientes del oxoglutarato** es que la transferencia de un átomo de O_2 al 2–oxoglutarato origina su decarboxilación irreversible, promoviendo así a la inserción del otro átomo de O en el sustrato primario. Algunos ejemplos incluyen enzimas que sirven en la señalización celular modificando un aminoácido en determinados factores de transcripción (sección 26.15).



36

Las oxigenasas desempeñan un papel crucial en el metabolismo del metano, que es un gas de invernadero. Las bacterias que metabolizan al metano producen dos tipos de enzimas que catalizan la conversión de metano a metanol y, por tanto, atraen mucho interés de parte de la industria. Uno es una enzima unida a la membrana que contiene átomos de Cu. Esta enzima, conocida como metanomonooxigenasa "particulada" (p–mmo), se expresa cuando hay disponibles altos niveles de Cu. La otra enzima, metanomonooxigenasa soluble (s–mmo), contiene un sitio activo de Fe dinuclear (**36**) relacionado con la hemeritina (**21**). La figura 26.36 muestra un ciclo catalítico propuesto. La especie intermediaria Fe(IV) que se propone difiere de las que se han encontrado hasta ahora en el texto, ya que los átomos de O derivados del O_2 son puentes en vez de terminales.

A pesar de la importancia del Fe(IV) como intermediario enzimático, los pequeños complejos de Fe(IV) que podrían proporcionar modelos importantes para entender sus enzimas han sido evasivos. Los más fáciles de preparar son los análogos hemo, en los que el Fe está ligado

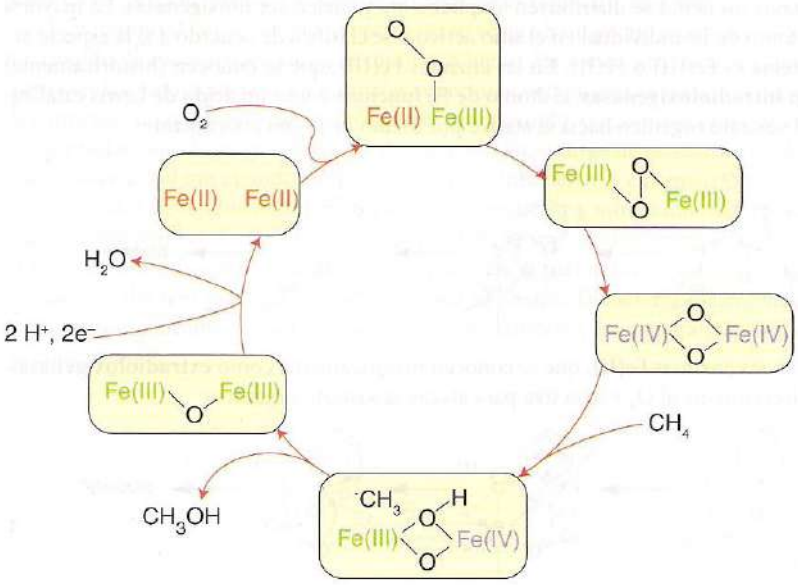
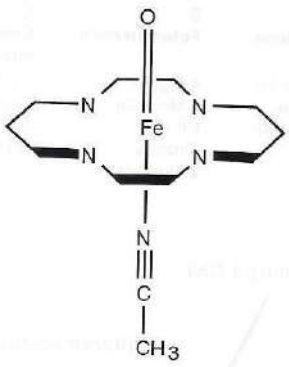


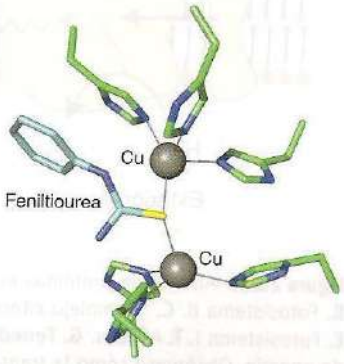
Figura 26.36 Ciclo catalítico posible para la metano monooxigenasa.

ecuatorialmente por la porfirina y que podrá formarse si se hacen reaccionar las formas Fe(II) o Fe(III) con un peroxoácido. La formación de porfirinas Fe(IV) está bien establecida, pero el Fe(IV) no hemo ha demostrado su extrema evasividad. Pequeños modelos de especies Fe(IV) no hemo se han preparado por medio de ligantes basados en el ciclam en solución de acetonitrilo. La reacción del Fe(II)(TMC)$(OTf)_2$ (donde TMC es 1,4,8,11–tetrametil–1,4,8,11 tetraazaciclotetradecano) con el agente de oxo–transferencia yodosilbenceno en acetonitrilo a –40° C produce el complejo catiónico verde, simbólicamente $[(\text{"}N_4N\text{"})Fe^{IV}{=}O]^{2+}$ (**37**), que es paramagnético (S = 1) y muestra una banda de absorción característica en la región cercana a la infrarroja, a 820 nm. La longitud de la unión Fe—O es de 165 nm, lo que es completamente compatible con una unión múltiple en la que el átomo O actúa como donador π.



37

La tirosinasa y la catecoloxidasa, dos enzimas a las que se atribuye la producción de pigmentos tipo melanina, contiene cada una un centro binuclear fuertemente acoplado de Cu que se coordina con el O_2 en forma similar a la hemocianina; sin embargo, a diferencia de ésta, la transferencia de carga del ligante σ* al Cu se acrecenta lo suficiente como para activar al O_2 coordinado para el ataque electrofílico a un anillo fenólico del sustrato. La estructura del sitio activo de la catecol oxidasa complejada con el inhibidor fenoltiourea (**38**) muestra cómo el anillo de fenol del sustrato puede orientarse hasta quedar muy próximo a un puente O_2. A las enzimas de cobre se les atribuye también la producción de neurotransmisores y hormonas importantes, como la dopamina y la noradrenalina. Estas enzimas contienen dos átomos de Cu que están bien separados espacialmente y desacoplados magnéticamente.



38

(d) Producción fotosintética del O_2

Puntos clave: La captura biológica de energía solar por medio de los centros fotoactivos origina la generación de especies con potenciales de reducción lo suficientemente negativos como para reducir el CO_2 y producir moléculas orgánicas; en cianobacterias y plantas superiores, los electrones se derivan del agua, que se convierte en O_2 por medio de un centro catalítico complejo que contiene cuatro átomos de Mn y uno de Ca.

La **fotosíntesis** es la producción de moléculas orgánicas cuando se utiliza energía solar. Por conveniencia, se divide en **reacciones iluminadas** (procesos con los que se atrapa la energía electromagnética) y **reacciones oscuras** (en las que la energía adquirida en las reacciones iluminadas se usa para convertir CO_2 y H_2O en carbohidratos). Ya se ha mencionado la más importante de las reacciones oscuras, que es la incorporación del CO_2 a las moléculas orgánicas, catalizada por el rubisco. En esta sección se describen algunas de las funciones que tienen los metales en las reacciones iluminadas.

En la fotosíntesis que realizan las plantas verdes y que procede en los organelos especiales conocidos como cloroplastos, los fotones solares excitan pigmentos presentes en proteínas gigantes unidas a las membranas conocidas como **fotosistemas**. El pigmento más importante, la clorofila, es un complejo de Mg muy similar a la porfirina (**8**). La mayor parte de la clorofila se localiza en proteínas gigantes conocidas como **antenas colectoras de luz**, nombre que describe perfectamente su función, que es colectar fotones y canalizar su energía a enzimas que la convierten en energía electroquímica. Esta conversión energética utiliza complejos clorofílicos adicionales que se vuelven agentes reductores poderosos cuando son excitados por la luz. El principio de este sistema de captura energética se muestra en la figura 26.37. El estado excitado P* reduce una segunda molécula cercana de pigmento; el electrón viaja por una secuencia de aceptores, incluidos los clusters FeS y (a través de la acción de la ferredoxina y otras enzimas redox) eventualmente se emplea para reducir el CO_2 a carbohidrato. El catión P^+ producido a partir del P* se restablece rápidamente a P por un electrón proporcionado por un donador electrónico.

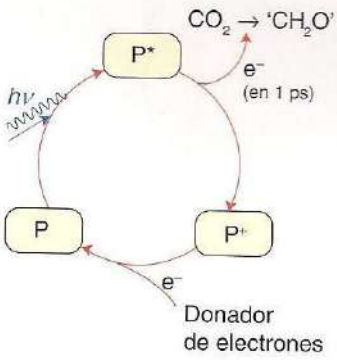


Figura 26.37 Principio de generación fotosintética del poder reductor para "fijación" del dióxido de carbono.

Los cloroplastos de las plantas tienen dos fotosistemas, I y II, que operan en serie y que permiten a la luz de baja energía (aproximadamente de 680 a 700 nm, < 1 eV) cubrir el gran intervalo de potenciales (> 1 V) dentro del cual el agua es estable. El arreglo proteínico se representa en la figura 26.38. Una parte de la energía de la cadena de transferencia electrónica fotosintética se utiliza para generar un gradiente protónico transmembránico, que a su vez impulsa la síntesis del ATP, como en las mitocondrias. El fotosistema I se encuentra en el extremo de bajo potencial y su donador electrónico es la proteína azul de Cu plastocianina, que ha sido reducida al utilizar los electrones generados por el fotosistema II; a su vez, el donador electrónico del fotosistema II es el H_2O. Así, las plantas verdes disponen del poder oxidante y convierten H_2O en O_2. Esta reacción de cuatro electrones es notoria debido a que no se libera ningún intermediario. El

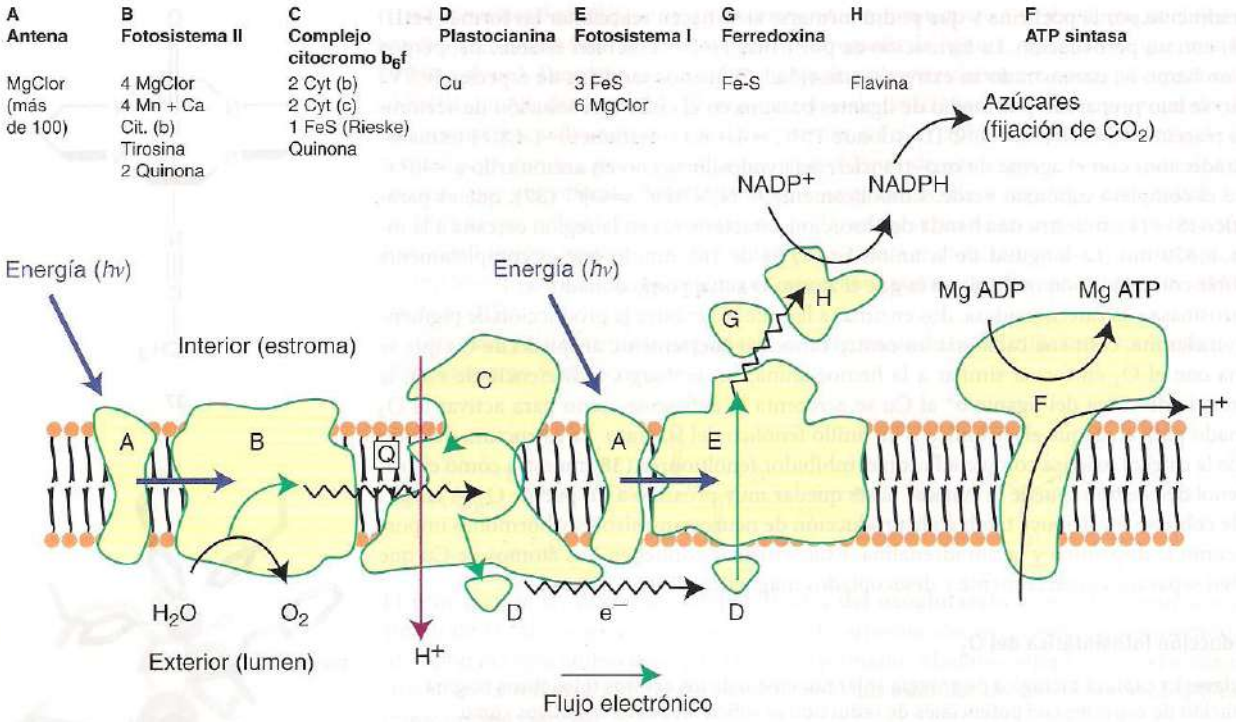
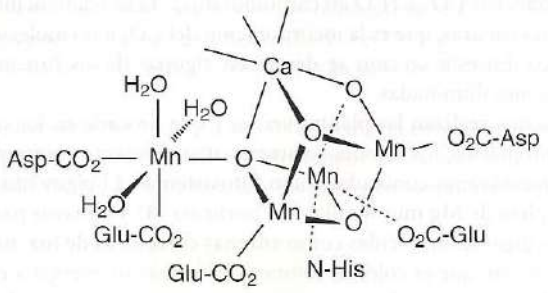


Figura 26.38 Arreglo de proteínas en la cadena fotosintética de transporte electrónico. **A.** Complejo antena ("colector de luz"). **B.** Fotosistema II. **C.** "Complejo citocromo b_6f" (similar al **complejo III** de la cadena de TE mitocondrial). **D.** Plastocianina (soluble). **E.** Fotosistema I. **F.** ATPasa. **G.** Ferredoxina (Fe–S). **H.** Ferredoxina–$NADP^+$ reductasa (flavina). Las flechas azules muestran la transferencia de energía. Obsérvese cómo la transferencia global de electrones es desde el Mn (alto potencial) hasta FeS (bajo potencial): este flujo, aparentemente "cuesta arriba", refleja la entrada crucial de energía en cada fotosistema.



39

catalizador tiene también una importancia especial dado que su acción, que comenzó hace 2 Ga, ha proporcionado esencialmente todo el O_2 que existe en la atmósfera.

El catalizador especial para la emanación del O_2 es un cluster de óxido metálico que contiene cuatro átomos de Mn y uno de Ca localizado en la subunidad D1 del fotosistema II. Esta subunidad ha atraído el interés desde hace tiempo debido a que la célula la reemplaza a intervalos frecuentes, pues se gasta rápidamente por el daño causado por la oxidación. El "centro de emanación de oxígeno" aprovecha la capacidad de oxidación del Mn(IV) y el Mn(III), aunado a la del cercano residuo de tirosina, para oxidar el H_2O a O_2. Obsérvese que los ligantes del Mn son donadores duros de átomos de O y el Mn(III) (d^4) y el Mn(IV) (d^3) son iones metálicos duros. Sólo recientemente se han obtenido datos de difracción de rayos X que indican las posiciones de los átomos metálicos en el cluster (**39**).

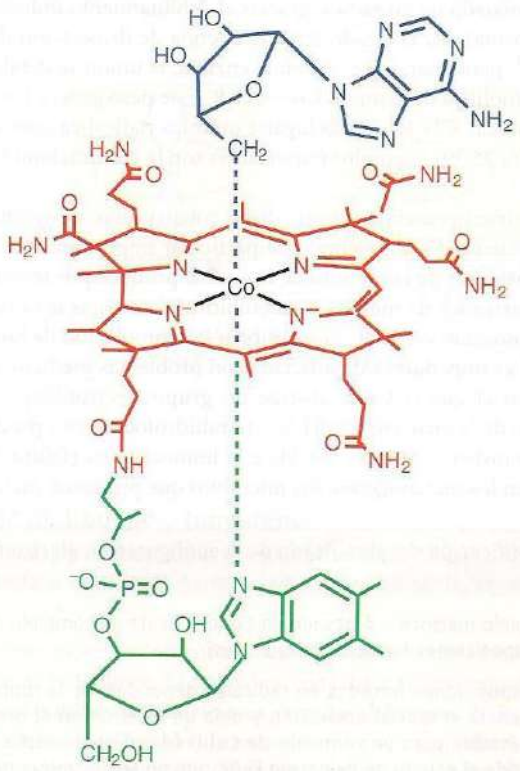
Basado en evidencia estructural disponible, se han propuesto diferentes modelos para el mecanismo de emanación del O_2. Los principios cubiertos en secciones anteriores de este libro permiten hacer algunas propuestas. Primero, al oxidarse progresivamente los sitios de Mn, las

moléculas coordinadas de H_2O se polarizan cada vez más y pierden protones, pasando desde el H_2O por el OH^- hasta llegar al O_2^{2-}. En segundo lugar, se observa que el Mn(IV)=O y el Mn(V)=O son equivalentes a Mn(II)—[O] y Mn(III)—[O], respectivamente, y si dos átomos de [O] se encuentran cerca, se podrá formar una molécula de O_2. La presencia de Ca es esencial y el único ion metálico que puede sustituirse es el Sr^{2+}. Una posible función del Ca es que proporciona una posición que permanece en el estado +2 permanentemente y proporciona una posición rápida de unión, mientras que si éste fuera un quinto átomo de Mn, éste desde luego se oxidaría y se perdería esta ventaja.

26.11 Reacciones de las enzimas que contienen cobalto

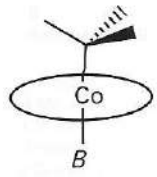
Puntos clave: La coenzima B_{12} contiene una unión Co—C; las enzimas que contienen la coenzima B_{12} catalizan transposiciones basadas en radicales; otras enzimas de cobalamina catalizan la deshalogenación y la transferencia de metilo.

Las cobalaminas son complejos macrocíclicos de cobalto que son cofactores en muchas enzimas que catalizan transposiciones vía radicales (por ejemplo, isomerizaciones), transferencia de grupo metilo y algunas reacciones de deshalogenación. El macrociclo es un anillo de corrina (**9**), que es similar a la porfirina (**8**), excepto que tiene menor conjugación y un anillo más pequeño (de 15 en vez de 16 miembros). El quinto ligante al Co es una base de nitrógeno, usualmente un dimetilbencimidazol, que se une en forma covalente al anillo de corrina a través de un nucleótido, aunque en algunas enzimas es una histidina, proporcionando así un enlace covalente con la proteína. La entidad pentacoordinada se conoce como cobalamina. La estructura más elaborada conocida como **coenzima B_{12} (40)** es un cofactor enzimático importante para la transposición de radicales: el sexto ligante, R, es un 5′-deoxiadenosilo, que se une al átomo de Co a través del grupo $—CH_2—$, lo cual hace a la coenzima B_{12} un ejemplo raro de compuesto organometálico que aparece de manera natural. El sexto ligante es intercambiable y el complejo se ingiere en forma de especies como la acuacobalamina, la hidroxocobalamina o la cianocobalamina, conocida generalmente como vitamina B_{12}.[1] La cobalamina es esencial para los organismos

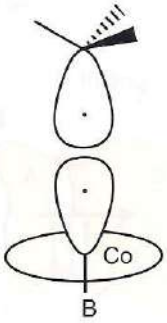


40 Coenzima B_{12}

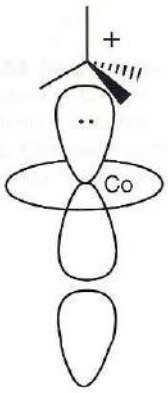
[1] *N. del R. T.:* El grupo CN es solamente un "artefacto" proveniente de la química realizada para aislar a este compuesto. Véase V. B. Pett, A. E. Fischer, G. K. Dudley. *Comments inorg. Chem.* 2002, **23**, 385.



41



42

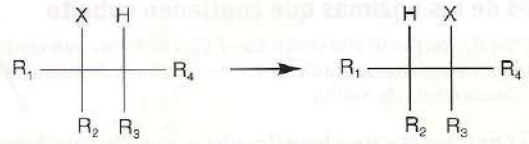


43

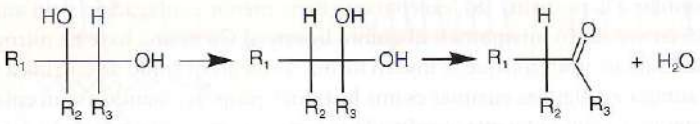
superiores (el requerimiento humano es sólo de unos pocos miligramos diarios) pero únicamente los microorganismos los sintetizan.

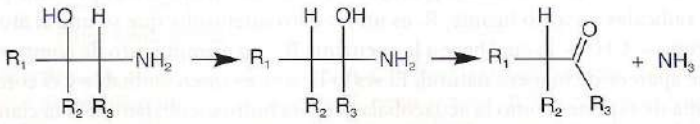
La cobalamina aparece con el átomo de Co en tres estados de oxidación, Co(III), Co(II) y Co(I), todos ellos de bajo espín. La estructura electrónica del Co es crucial para su actividad biológica. Como se espera, la forma Co(III) (d^6) es hexacoordinada (**41**), la forma Co(II) (**42**) *es pentacoordinada y tiene su electrón desapareado en el orbital* d_{z^2}, *y la forma Co(I) (**43**) es* plana cuadrada tetracoordinada, debido a la disociación del bencimidazol.

Las transposiciones basadas en radicales incluyen isomerizaciones (mutasas) y deshidratación o desaminación (liasas). La reacción global es



La deshidratación y la desaminación aparecen después de que dos —OH o —OH y —NH_2 quedan colocados en el mismo átomo de carbono y entonces uno de ellos es expulsado por isomerización:





Las transposiciones basadas en radicales aparecen por medio de un mecanismo que involucra el inicio de la formación de un radical gracias al debilitamiento inducido por enzimas de la unión Co—C (adenosina). En el estado libre, la energía de disociación de la unión Co—C es de unos 130 kJ mol^{-1}, pero cuando se une en la enzima, la unión se debilita sustancialmente y origina la ruptura hemolítica de la unión Co—CH_2R. Este paso genera Co(II) pentacoordinado de bajo espín y un radical ·CH_2R, que da lugar a química radicálica controlada en el sitio activo de la enzima (figura 26.39). Ejemplos importantes son la metilmalonil CoA mutasa y las diol deshidratasas.

Las reacciones de transferencia de metilo de las cobalaminas aprovechan la gran nucleofilidad del Co(I) plano cuadrado. Un ejemplo de particular importancia es la metionina sintasa, responsable de la biosíntesis de la metionina, la cual se produce por transferencia de un grupo CH_3 derivado del acarreador de metilos *N*–metilhidrofolato hacia la homocisteína. No sólo la metionina es un aminoácido esencial, sino también la acumulación de homocisteína (que aparecerá si la actividad es impedida) está asociada con problemas médicos serios. El mecanismo involucra un ciclo en el que el Co(I) abstrae un grupo electrofílico —CH_3 (efectivamente "CH_3^+") de un átomo de N cuaternario del N^5–tetrahidrofolato para producir metil cobalamida, Co—CH_3, que transfiere entonces —CH_3 a la homocisteína (figura 26.40). Otro ejemplo importante aparece en los metanógenos, los microbios que producen metano.

Ejemplo 26.8 Identificación del significado de la configuración electrónica–*d* de la cobalamina.

¿Por qué es un complejo macrocíclico basado en Co (en vez de un complejo de Fe como el hemo) adecuado para transposiciones basadas en radicales?

Respuesta Las transposiciones basadas en radicales dependen de la ruptura homolítica de la unión Co—C, que genera el radical adenosino y deja un electrón en el orbital d_{z^2} del Co. Ésta es la configuración estable para un complejo de Co(II) (d^7) de bajo espín, pero para el Fe, tal configuración requeriría el estado de oxidación Fe(I), que no se encuentra normalmente en complejos de coordinación.

Autoevaluación 26.8 Explique por qué la toxicidad del mercurio se incrementa en forma importante por la acción de enzimas que contienen cobalamina.

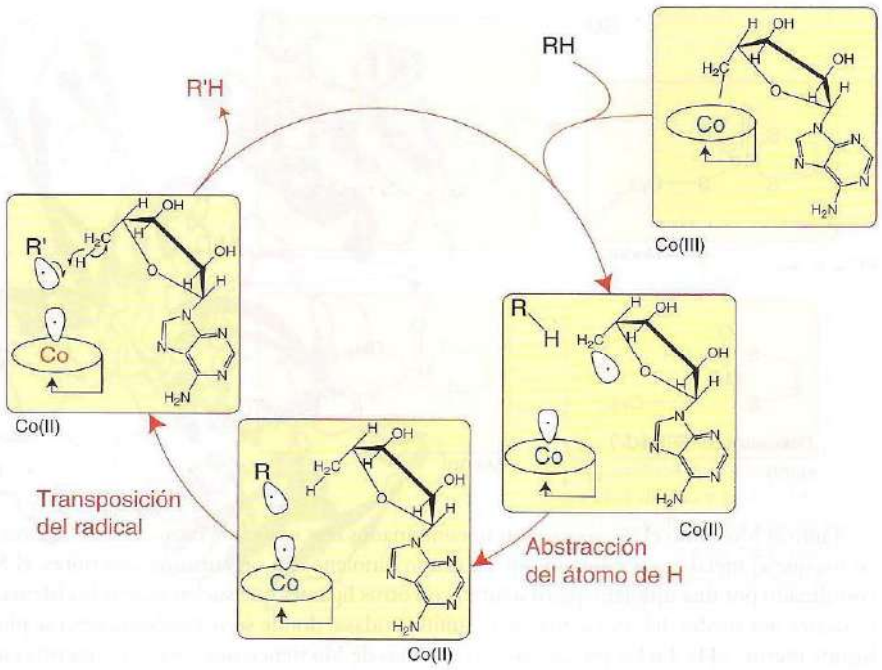


Figura 26.39 Principio de transposiciones basados en radicales de la coenzima B_{12}. La ruptura homolítica de la unión Co—C genera Co(II) $d^1_{z^2}$ de bajo espín y un radical centrado en el carbono, que abstrae un átomo de H del sustrato RH. El sustrato radicálico se retiene en el sitio activo y se transpone antes de que el átomo de hidrógeno se transfiera de regreso.

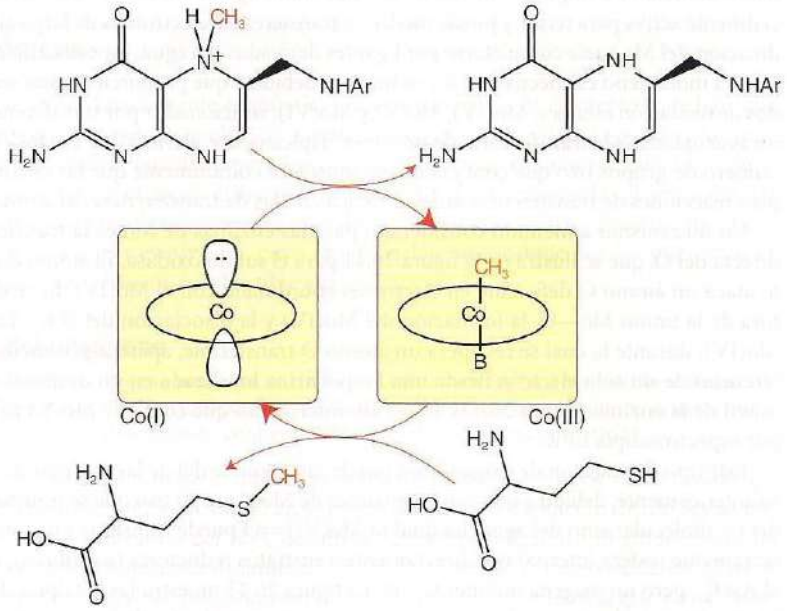


Figura 26.40 Mecanismo de la metionina sintasa. El Co(I) es un fuerte nucleófilo y ataca al grupo electrofílico cuaternario CH_3 del acarreador de grupos metilo tetrahidrofolato. El complejo metil Co(III) resultante transfiere CH_3^+ a la homocisteína.

26.12 Enzimas de molibdeno y tungsteno

Puntos clave: El Mo se utiliza para catalizar la transferencia del átomo de O, donde éste es provisto por una molécula de agua; a su vez, el W muestra una química parecida, pero en ambientes más reductores.

El molibdeno y el tungsteno son los únicos elementos pesados conocidos hasta la fecha que tienen funciones específicas en biología. El molibdeno está distribuido por todas las formas vivientes y en esta sección se estudia su presencia en enzimas diferentes de la nitrogenasa (sección 26.13). En contraste, el tungsteno ha sido encontrado sólo en procariotes. Las enzimas de molibdeno catalizan la oxidación y la reducción de pequeñas moléculas, particularmente especies inorgánicas. Las reacciones incluyen la oxidación del sulfito, el arsenito, la xantina, los aldehídos y el monóxido de carbono, así como la reducción del nitrato y del dimetilsulfóxido (DMSO). Son comunes las deficiencias de estas enzimas (usualmente genéticas) pero a menudo serias, como la incapacidad de un individuo para producir sulfito oxidasa (los iones sulfito son muy tóxicos).

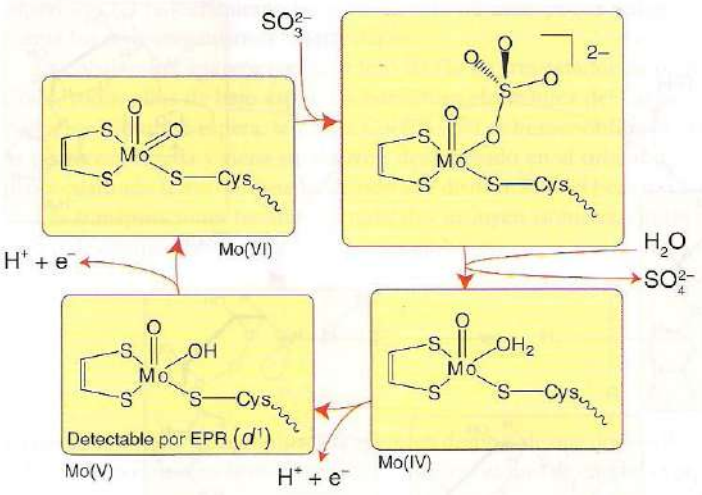
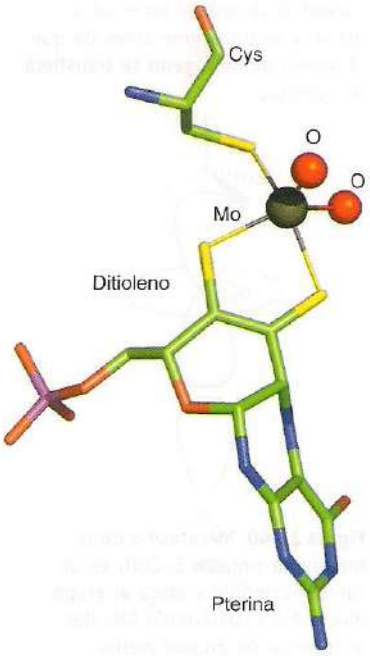


Figura 26.41 Oxidación del sulfito a sulfato por medio de sulfito oxidasa, ilustrando el mecanismo de transferencia directa del átomo de O de las enzimas de Mo.



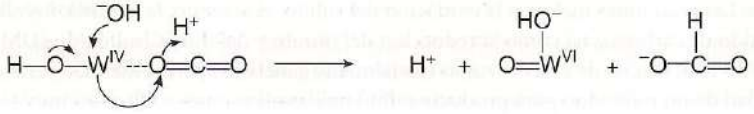
44

Tanto el Mo como el W se encuentran combinados con una clase inusual de cofactores (**11**), en los que el metal es coordinado por un grupo ditioleno. En organismos superiores, el Mo es coordinado por una ditioleno pterina junto con otros ligantes que suelen incluir la cisteína. Esto se ilustra por medio del sitio activo de la sulfito oxidasa, donde se ve también cómo se pliega el ligante pterina (**44**). En los procariotes, las enzimas de Mo tienen dos cofactores pterina coordinados al metal, y aunque la función de tan elaborado ligante no es del todo clara, resulta potencialmente activa para redox y puede mediar la transferencia electrónica de largo alcance. La coordinación del Mo suele completarse por ligantes derivados del agua, específicamente H_2O, OH^- y O^{2-}. El molibdeno es adecuado para su función debido a que proporciona una serie de tres estados de oxidación estables, Mo(IV), Mo(V) y Mo(VI), relacionados por transferencias unielectrónicas acopladas a la transferencia de protones. Típicamente, el Mo(IV) y el Mo(VI) difieren en el número de grupos oxo que contienen y se considera comúnmente que las enzimas de Mo acoplan reacciones de transferencia unielectrónica con las de transferencia del átomo de O.

Un mecanismo a menudo considerado para las enzimas de Mo es la transferencia atómica directa del O, que se ilustra en la figura 26.41 para el sulfito oxidasa. El átomo de S del ion sulfito ataca un átomo O deficiente en electrones coordinado con el Mo(IV), lo cual causa un ruptura de la unión Mo—O, la formación del Mo(IV) y la disociación del SO_4^{2-}. La reoxidación a Mo(IV), durante la cual se recupera un átomo O transferible, aparece por medio de dos transferencias de un solo electrón desde una Fe-porfirina localizada en un dominio de "citocromo" móvil de la enzima (figura 26.42). El estado intermedio que contiene Mo(V) (d^1) es detectable por espectroscopia EPR.

Este tipo de reacción de oxigenación puede distinguirse del de las enzimas de Fe y Cu descrito anteriormente, debido a que con las enzimas de Mo el grupo oxo que se transfiere se deriva no del O_2 molecular sino del agua. La unidad Mo(VI)=O puede transferir un átomo O, ya sea directamente (esfera interna) o indirectamente a sustratos reductores (oxofílicos), como el SO_3^{2-} o el AsO_3^{3-}, pero no oxigena uniones C—H. La figura 26.43 muestra las entalpías de reacción para la transferencia del átomo O: se ve que las especies muy oxidantes de Fe formadas por la reacción con el O_2 son capaces de oxigenar todos los sustratos, mientras que las especies Mo(VI) oxo están limitadas a sustratos más reducidos y el Mo(IV) es capaz de extraer un átomo de O del nitrato.

Como se espera de su posición debajo del Mo en el grupo 6, los estados de oxidación más bajos del W son menos estables que los del Mo, por lo que las especies de W(IV) suelen ser agentes reductores potentes. Esto se ilustra por medio de las formato deshidrogenasas que contienen W presentes en ciertos organismos primitivos, que catalizan la reducción del CO_2 a formato, que es la primera etapa en la asimilación no fotosintética de carbono. Esta reacción no involucra la inserción de átomo de O, sino la formación de una unión C—H. Un mecanismo que se ha propuesto es



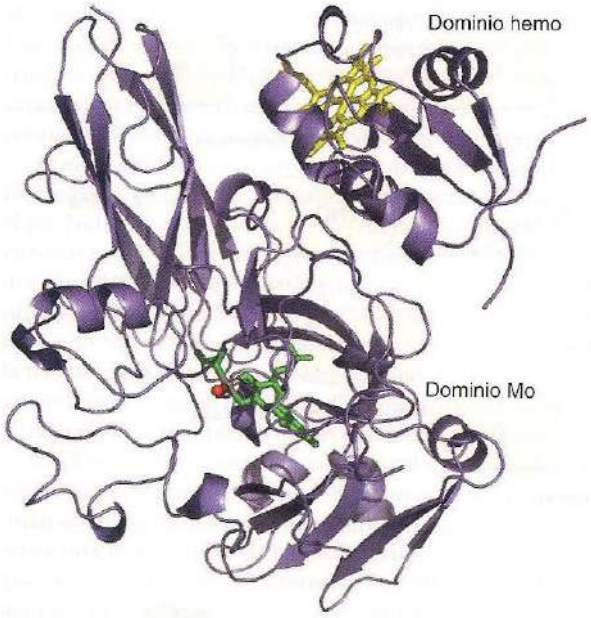


Figura 26.42 Estructura del sulfito oxidasa que muestra los dominios de Mo y hemo. La región de polipéptido que une ambos dominios es muy móvil y no se resuelve por medio de cristalografía.

Ciclos biológicos

La naturaleza es extraordinariamente económica y maximiza el uso de elementos que han sido tomados del mundo geológico, no biológico, a menudo con gran dificultad. Ya se ha visto cómo se asimila el hierro al utilizar ligantes especiales y cómo este recurso duramente ganado se almacena en la ferritina. Así, las especies útiles son recicladas en vez de retornadas al ambiente. Un ejemplo importante es el nitrógeno —que es muy difícil de asimilar a partir de su fuente gaseosa no reactiva, N_2— y el gas evasivo H_2, cuyo rápido ciclaje se consigue por los microbios en procesos análogos a las celdas de combustible y electrolíticas.

26.13 Ciclo del nitrógeno

Puntos clave: El ciclo del nitrógeno involucra enzimas que contienen Fe, Cu y Mo, usualmente en cofactores con estructuras muy inusuales; a su vez, la nitrogenasa contiene tres tipos distintos de clusters FeS, uno de los cuales también contiene Mo y un pequeño átomo intersticial.

El ciclo biológico global del nitrógeno incluye organismos de todos los tipos y una diversa variedad de metaloenzimas (figura 26.44). El ciclo puede dividirse en captación de nitrógeno utilizable (asimilación) del nitrato o del N_2 y desnitrificación (disimilación). El amoniaco es un compuesto crucial para la biosíntesis de aminoácidos y el NO_3^- se utiliza como oxidante. Muchos de los compuestos son tóxicos o comprometedores ambientalmente, mientras que otros, como el NO, se producen en pequeñas cantidades para funcionar como hormonas. El ciclo involucra muchos organismos diferentes y una variedad de enzimas que contienen un metal.

Las bacterias llamadas *fijadoras de nitrógeno* que se encuentran en el suelo y en los nódulos de las raíces de ciertas plantas contienen una enzima denominada nitrogenasa que cataliza la reducción del N_2 a amoniaco en una reacción acoplada con la hidrólisis de 16 moléculas de ATP y la producción de H_2:

$$N_2 + 8\,H^+ + 8\,e^- + 16\,ATP \rightarrow 2\,NH_3 + H_2 + 16\,ADP + 16\,PO_3(OH)^{2-}$$

El nitrógeno "fijado" es esencial para la síntesis de aminoácidos y ácidos nucleicos, por lo que resulta fundamental para la producción agrícola. La producción industrial de amoniaco por el proceso Haber involucra la reacción del N_2 y el H_2 a altas presiones y temperaturas; en contraste, la nitrogenasa produce NH_3 en condiciones normales y es una pequeña maravilla que ha atraído mucha atención. De hecho, el mecanismo de activación de la molécula de N_2 por la nitrogenasa ha inspirado a los químicos de coordinación por varias décadas. El proceso es muy costoso en términos de energía para una reacción que no está muy desfavorecida termodinámicamente; sin

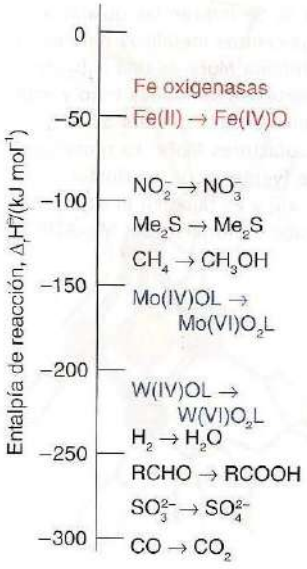
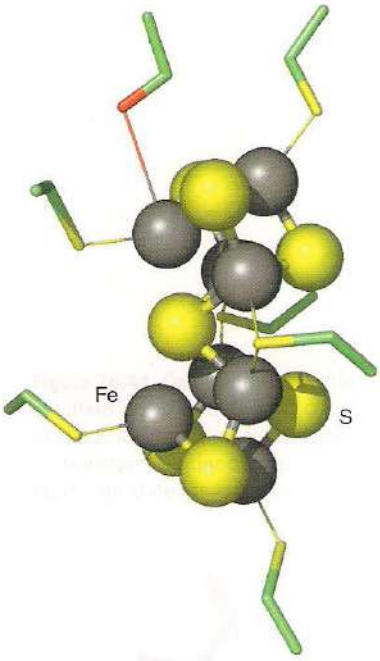


Figura 26.43 Escala que muestra las entalpías relativas para la transferencia del átomo de oxígeno. Las especies Fe(IV) oxi son donadores potentes de átomos de O, mientras que el Mo(IV) y el W(IV) son buenos aceptores de átomos de O.



45 Cluster P
de nitrogenasa [8Fe–7S]

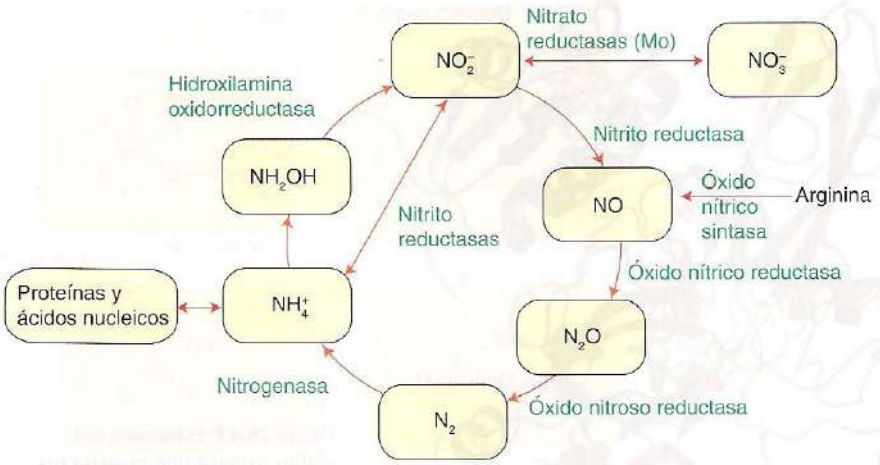


Figura 26.44 Ciclo biológico del nitrógeno.

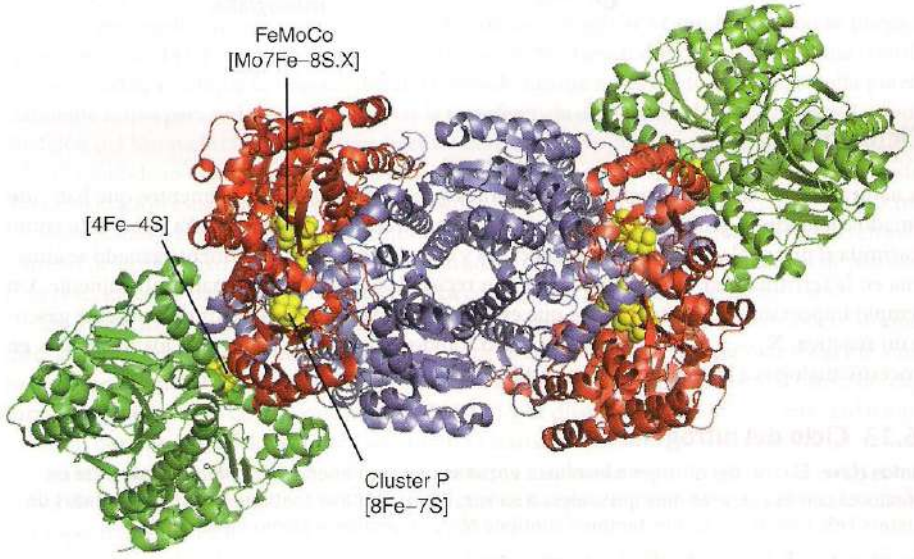


Figura 26.45 Estructura de la nitrogenasa que muestra las proteínas Fe y MoFe complejadas entre sí. Se indican las posiciones de los centros metálicos (en negro). La proteína MoFe es una $\alpha_2\beta_2$ de diferentes subunidades (rojo y azul) y contiene dos "clusters de P" y dos cofactores MoFe. La proteína de Fe (verde) tiene un cluster [4Fe–4S] y es también el sitio para la unión e hidrólisis del Mg–ATP.

embargo, como se vio en la sección 14.3, el N_2 es una molécula no reactiva y se requiere energía para superar la gran barrera de activación necesaria para su reducción.

La nitrogenasa es una enzima compleja formada por dos tipos de proteína: la mayor de las dos se denomina *proteína MoFe* y la más pequeña es la *proteína Fe* (figura 26.45), la cual contiene un cluster [4Fe–4S] individual que está coordinado por dos residuos de cisteína provenientes de dos subunidades. La función de la proteína Fe es transferir electrones a la proteína MoFe en una reacción que está lejos de ser entendida. Cada transferencia electrónica está acompañada de la hidrólisis de dos moléculas ATP, que se unen a la proteína Fe.

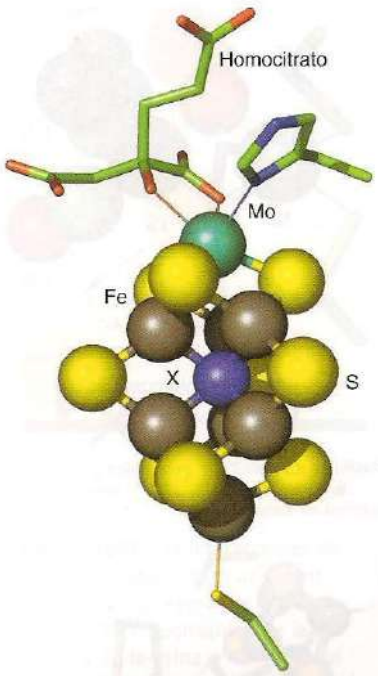
La proteína MoFe es un tetrámero $\alpha_2\beta_2$, y cada par $\alpha\beta$ contiene dos tipos de supercluster. El cluster [8Fe–7S] (**45**) se conoce como *cluster P* y se piensa que es un centro de transferencia electrónica, mientras que el otro cluster (**46**), formulado como [Mo7Fe–8S,X] y conocido como *FeMoco* (cofactor FeMo), se considera que es el sitio en el cual el N_2 se reduce a NH_3. El Mo se coordina también por medio de un N-imidazol de una histidina y por dos átomos de O de la molécula exógena homocitrato. El mecanismo de la reducción del N_2 no se resuelve todavía, y las dos preguntas principales son si el N_2 está unido y reducido en el átomo Mo o si se halla en algún otro sitio. Aquí es importante señalar que se conoce una nitrogenasa en la que el átomo de Mo se reemplaza por vanadio. El cluster en forma de jaula proporcionado por los seis

átomos Fe centrales también coordina un pequeño átomo central ("X") que puede ser O, C o N. Este pequeño átomo central fue descubierto casi 10 años después de la determinación de la estructura de la jaula de MoFeS, tras mejoras en la resolución y la consideración detallada de las características de interferencia de los rayos X. Los seis átomos de Fe serían de otra manera tricoordinados con una geometría trigonal–piramidal aplanada.

El nitrato reductasa es otro ejemplo de una enzima de Mo involucrada en la transferencia de un átomo O, en este caso al catalizar una reacción de reducción (el potencial de reducción para el par NO_3^-/NO_2^- es +0.4 V a pH = 7; de esta forma, el NO_3^- es fuertemente oxidante). Las otras enzimas en el ciclo del nitrógeno contienen un grupo hemo o Cu como sitios activos. Existen dos clases diferentes de nitrito reductasa: una es una enzima multihemo que puede reducir el nitrito hasta obtener NH_3 y la otra contiene Cu y desarrolla transferencia unielectrónica, produciendo NO: es un trímero de subunidades idénticas, cada una con un Cu "azul" (que media la transferencia electrónica de largo alcance hacia el donador de electrones, que usualmente es una proteína pequeña de Cu "azul") y un centro de Cu con geometría más convencionalmente tetragonal, la cual se piensa que es el sitio de la unión del nitrito.

El ciclo del nitrógeno es notable por el uso de algunos de los centros redox más inusuales encontrados a la fecha, así como de algunas de las reacciones más extrañas. Otro cofactor inusual es un cluster [4Cu–S], denominado Cu_Z, que se encuentra en la N_2O reductasa y tiene la estructura mostrada en (47). Resulta extraño cómo este centro es capaz de unir y activar N_2O, que es un ligante pobre. La transferencia electrónica de largo alcance en la N_2O reductasa se lleva a cabo por un centro Cu_A, el mismo de la citocromo *c* oxidasa.

De particular importancia para los humanos son dos enzimas que manipulan NO. Una de éstas, la NO sintasa, es una enzima hemo a la que se atribuye la producción de NO cuando recibe una señal. Su actividad está controlada por la calmodulina (sección 26.4). La otra es una proteína inusual con un hemo enlazado a NO y que se encuentra en algunos parásitos chupadores de sangre, sobre todo en las "chinches besuconas" (insectos rapaces de la familia *Reduviidae*). Esta proteína, llamada *nitroforina*, se une fuertemente al NO hasta que es inyectada a una víctima, donde el cambio de pH causa su liberación. El NO libre causa la dilatación de los vasos sanguíneos vecinos y vuelve a la víctima un donador sanguíneo más efectivo.



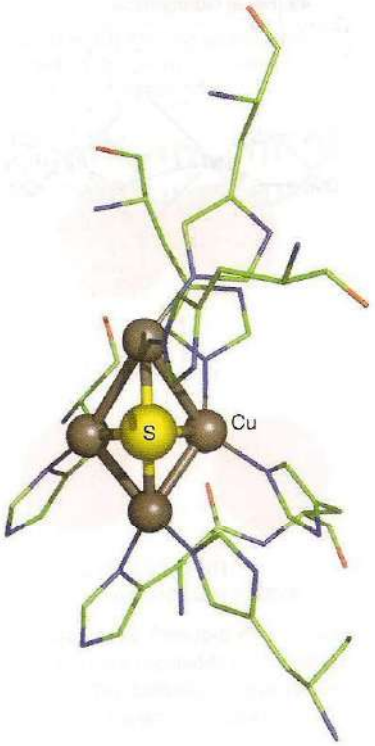
46 Nitrogenasa FeMoCo [Mo7Fe–8S, X]

Ejemplo 26.9 Identificación de intermediarios formados durante la reducción del N_2 a NH_3

Sugiera intermediarios posibles que se formen durante la reducción de seis electrones de una molécula de N_2 a NH_3.

Respuesta En referencia a la sección 14.6, se podría proponer al diazeno (N_2H_2) y a la hidrazina (N_2H_4), junto con sus bases conjugadas desprotonadas.

Autoevaluación 26.9 El cofactor MoFe puede extraerse de la nitrogenasa si se utiliza dimetilformamida (DMF), aunque es inactivo catalíticamente en este estado. Sugiera experimentos que puedan establecer si la estructura de la especie en solución de DMF es la misma que la presente en la enzima.



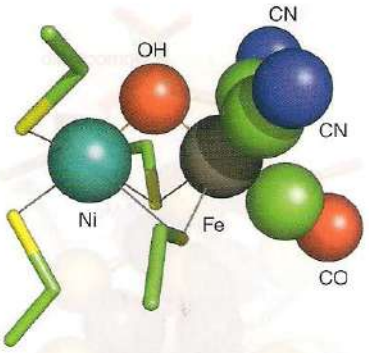
47 Cluster Cu_Z [4Cu–S]

26.14 Ciclo del hidrógeno

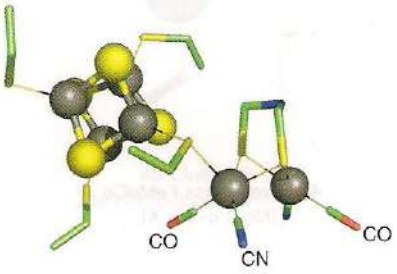
Punto clave: Los sitios activos de las hidrogenasas contienen Fe o Ni, junto con ligantes CO y CN.

Se ha estimado que el 99% de los organismos utilizan H_2. Incluso si estas especies son casi enteramente microbios, el hecho es que casi todas las bacterias y arqueas poseen metaloenzimas, conocidas como hidrogenasas, extremadamente activas que catalizan la interconversión del H_2 y H^+ (como agua). La evasiva molécula H_2 es producida por algunos organismos (es un producto de desecho) y utilizada por otros como combustible, lo que ayuda a explicar por qué se detecta tan poco H_2 en la atmósfera. El aliento humano contiene cantidades de H_2 medibles, debido a la acción de bacterias en el intestino.

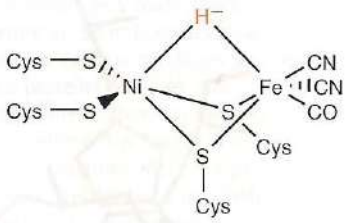
Existen tres clases de hidrogenasas, basadas en la estructura del sitio activo. Todas contienen Fe y algunas también Ni. Los dos tipos mejor caracterizados se conocen como [FeFe]–hidrogenasas y [NiFe]–hidrogenasas, y las estructuras de los sitios activos de dos enzimas representativas se muestran en (48) y (49). Los sitios activos contienen al menos un ligante CO, y se constituyen



48 [NiFe] hidrogenasa



49 [FeFe] hidrogenasa



50

como ejemplos adicionales de sitios biológicos activos organometálicos (en adición al de la coenzima B_{12}). Uniones adicionales las establecen el CN^-, la cisteína (y a veces la selenocisteína) y las enzimas [FeFe] que contienen un ligante puente bidentado inusual que se piensa que es ditiometilamina. Estos sitios activos frágiles están ocultos en el interior de la enzima, por lo que necesita de poros y vías especiales para conducir el H_2 y H^+, y un transmisor de clusters de FeS para la transferencia electrónica de largo alcance (como se muestra en la figura 26.24).

Las enzimas [FeFe] tienden a operar en la dirección de la producción de H_2; se encuentran por lo general en organismos estrictamente anaeróbicos y son muy sensibles al O_2. El mecanismo de catálisis es incierto, pero parece que está involucrado un intermediario Fe(I)Fe(I). En quienes se ha avanzado más en el conocimiento de su funcionamiento es con las enzimas [NiFe], para las que se ha identificado una forma catalíticamente activa (**50**), asignada como Ni(III)—H^- (un hidrurocomplejo). Estudios de EPR en cristales individuales muestran que el electrón desapareado está acoplado fuertemente a un núcleo de H que se ubica a lo largo de un eje que apunta hacia el Fe (esto es, el H se encuentra en una posición de puente).

Sensores

Puntos clave: Las células son capaces de detectar los niveles de pequeñas moléculas como el O_2 y el NO, y de los iones metálicos como el Fe, y ajustar su metabolismo como corresponda; el Cu y el Zn son detectados por medio de proteínas con sitios de unión especialmente diseñados para cumplir con las preferencias de coordinación específicas de cada ion metálico.

Varias metaloproteínas se utilizan para detectar y cuantificar la presencia de moléculas pequeñas, en particular las de O_2, NO y CO; por tanto, estas proteínas actúan como sensores, alertando al organismo de un exceso o deficiencia de una especie particular y desencadenando algún tipo de acción remediadora. Se utilizan también proteínas especiales para detectar los niveles de metales como el Cu y el Zn, que de otra forma se encuentran vigorosamente complejados en una célula.

26.15 Proteínas de hierro como sensores

La coordinación de un cluster de FeS a la cisteína enlaza varias partes de una proteína y controla de esta forma su estructura terciaria. La sensibilidad del cluster al oxígeno, al potencial electroquímico o a concentraciones de Fe/S le permite ser un dispositivo sensorial importante. En presencia de O_2 u otros agentes oxidantes poderosos, los clusters de [4Fe–4S] tienen una tendencia (controlada por la proteína) para degradarse, produciendo especies de [3Fe–4S] y [2Fe–2S]. El

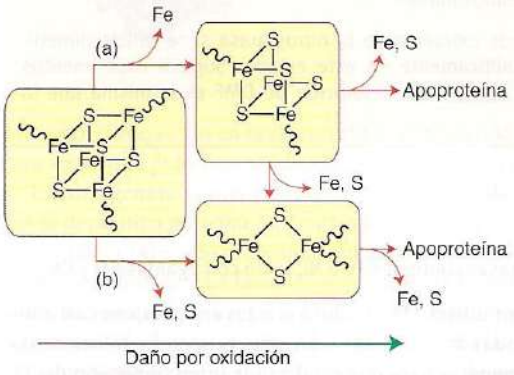


Figura 26.46 La degradación de clusters de Fe–S forma la base para un sistema sensorial. El cluster [4Fe–4S] no puede soportar un estado en el que todos los Fe sean Fe(III); por ello, las condiciones de oxidación severas, incluida la exposición a O_2, causan su descomposición en [3Fe–4S] o [2Fe–2S] y su eventual completa destrucción. La degradación a [3Fe–4S]:
(a) sólo requiere la eliminación de un subsitio de Fe, mientras que la degradación a [2Fe–2S]
(b) puede necesitar del reacomodo de los ligantes (cisteína) y producir un cambio conformacional importante de la proteína. Estos procesos relacionan el estatus del cluster a la disponibilidad del Fe, del O_2 y de otros oxidantes, a la vez que proporciona la base para los sensores y el control de reaprovechamiento de información.

cluster puede eliminarse completamente bajo ciertas condiciones (figura 26.46). El principio que explica cómo un organismo aprovecha clusters de FeS como sensores consiste en que que la presencia o ausencia de un cluster particular (cuya estructura es muy sensible a Fe o al oxígeno) altera la conformación de la proteína y determina su capacidad para unirse a ácidos nucleicos.

En organismos superiores, la proteína responsable de regular la absorción (transferrina) y almacenaje (ferritina) del Fe es una proteína FeS conocida como **proteína reguladora de hierro** (IRP), relacionada cercanamente con la aconitasa (sección 26.9), pero se encuentra en el citoplasma en vez de la mitocondria. Para actuar, se une a regiones específicas del RNA-mensajero (mRNA) que lleva la instrucción genética (transcrita del DNA) para sintetizar al receptor de transferrina o la ferritina. Las regiones de interacción específica del RNA se conocen como **elementos sensibles al hierro** (IRE). El principio se esboza en la figura 26.47. Cuando los niveles de Fe son altos, está presente un cluster de [4Fe–4S] y la proteína no se une al IRE que controla la traslación de la ferritina. En este caso, la unión sería una orden de "detenerse" y la célula respondería sintetizando ferritina. Simultáneamente, la unión de la proteína cargada con [4Fe–4S] al receptor de tranferencia IRE desestabiliza al RNA, por lo que no se crea el receptor de transferrina. Cuando los niveles de Fe son altos, aparecen las acciones opuestas: se forma un cluster [4Fe–4S], se activa la síntesis de la ferritina y la síntesis del receptor de transferrina se apaga (reprime).

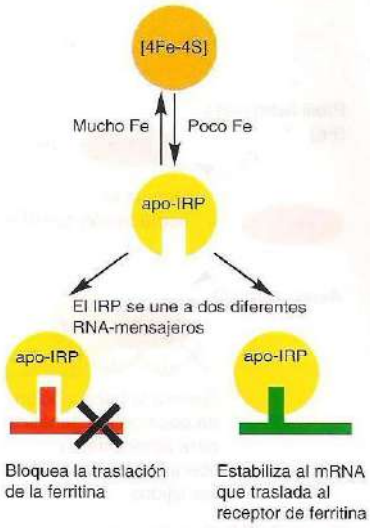


Figura 26.47 Las interacciones de la proteína reguladora de hierro con elementos sensibles al hierro en los RNA responsables de la síntesis de ferritina o del receptor de transferrina dependen de si está presente un cluster de Fe-S y forma la base para la regulación de los niveles celulares del Fe.

La bacteria intestinal común *E. coli* deriva energía por respiración aeróbica (al usar una terminal oxidasa relacionada con la citocromo *c* oxidasa, sección 26.10) o por medio de respiración anaeróbica con un oxidante como el ácido fumárico, o el nitrato mediante la enzima de Mo nitratorreductasa (sección 26.12). El problema que enfrenta el organismo es cómo detectar si el O_2 está presente a un nivel lo suficientemente bajo como para garantizar la inactivación de los genes que funcionan en respiración aeróbica y activar en su lugar los genes que producen las enzimas necesarias para la menos eficaz respiración anaeróbica. Esta detección se consigue por medio de una proteína FeS llamada **regulador de fumarato nitrato** (FNR). El principio se bosqueja en la figura 26.48. En ausencia de O_2, la FNR es una proteína dimérica con un cluster de [4Fe–4S] por subunidad. De esta manera se une a regiones específicas de DNA al reprimir la transcripción de las enzimas aeróbicas y al activar la transcripción de enzimas como la nitrato reductasa. Cuando está presente el O_2, el cluster [4Fe–4S] se degrada a un cluster [2Fe–2S] y el dímero se descompone de tal forma que no se puede unir al DNA. En este caso, los genes que codifican las enzimas respiratorias aeróbicas pueden ser transcritos, mientras que los de la respiración anaeróbica son reprimidos.

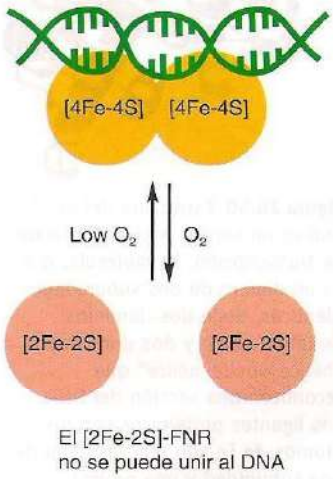


Figura 26.48 Principio de operación del sistema regulador de fumarato-nitrato que controla la respiración aeróbica *vs.* anaeróbica en bacterias.

En animales superiores, el sistema que regula la capacidad de las células para sobrellevar la escasez de O_2 involucra una Fe oxigenasa. En la sección 26.9 se mencionaron las prolil hidroxilasas, que catalizan la hidroxilación de residuos específicos de prolina en las proteínas, alterando así sus propiedades. En animales superiores, una de dichas proteinas es un factor de transcripción denominado **factor de hipoxia inducible** (HIF), que medía la expresión de los genes responsables de adaptar células a condiciones de bajo O_2 (hipoxia). Aquí se debe tener en cuenta que el ambiente interno de las células y sus compartimentos suele ser muy reductor, equivalente a un potencial de electrodo por debajo de −0.2 V, e incluso aunque se considera que el O_2 es esencial para organismos superiores, sus niveles reales pueden ser muy bajos. Cuando los niveles de O_2 se encuentran por encima de un límite seguro, las prolil hidroxilasas catalizan la oxigenación de dos residuos de prolina conservados de HIF y causan que el factor de transcripción sea reconocido por una proteína que induce su degradación por medio de proteasas. De aquí que los genes como los responsables en última instancia de producir más células rojas sanguíneas (que ayudan a un individuo a arreglárselas cuando hay problemas en el suministro de O_2) no se activan. El principio se esboza en la figura 26.49.

Un principio subyacente de los sensores hemo es que las pequeñas moléculas que se detectan son aceptores π que pueden unirse fuertemente al Fe y desplazar un ligante nativo. Esta unión produce un cambio en la conformación que altera la actividad catalítica o la capacidad de la proteína para unirse al DNA. De los ligantes nativos, dos ejemplos clásicos son el NO y el CO; aunque se ha considerado por mucho tiempo a estas moléculas como tóxicas, se han establecido bien como hormonas. De hecho, existe evidencia de que la detección de niveles pequeños de CO es importante para controlar los ritmos circadianos en los mamíferos.

La enzima guanil ciclasa detecta NO, una molécula bien establecida actualmente como hormona que envía mensajes entre las células. El guanil ciclasa cataliza la conversión de monofosfato de guanidina (GMP) a GMP cíclico (cGMP), que es importante para la activación de mu-

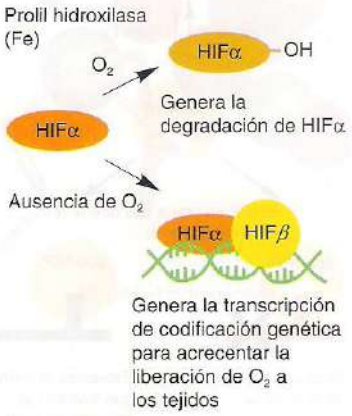


Figura 26.49 Principio en el que se basa la detección del O_2 por las prolil oxigenasas.

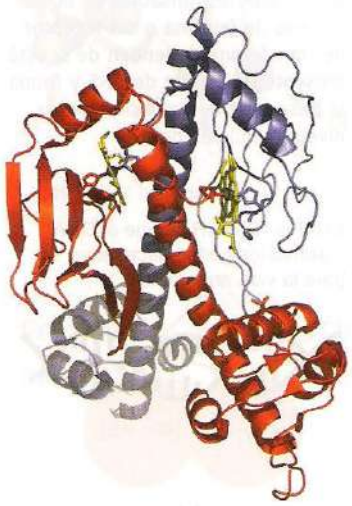


Figura 26.50 Estructura del CooA, que es un sensor bacterial y factor de transcripción. La molécula, que es un dímero de dos subunidades idénticas, tiene dos dominios de unión hemo y dos dominios "hélice–vuelta–hélice" que reconocen una sección del DNA. Los ligantes proteínicos con los átomos de Fe son una histidina de una subunidad y una prolina N-terminal de la otra. La unión del CO y el desplazamiento de la prolina rompe el ensamble y permite al CooA unirse al DNA.

chos procesos celulares. La actividad catalítica de la guanil ciclasa se incrementa significativamente (por un factor de 200) cuando el NO se une al grupo hemo, pero (como es evidentemente importante) por un factor de sólo 4 cuando se une al CO.

Un ejemplo excelente, definido atómicamente, de la detección de CO está dado por el factor de transcripción que contiene el grupo hemo conocido como CooA. Esta proteína se encuentra en algunas bacterias fotosintéticas que son capaces de crecer en condiciones anaeróbicas con CO como única fuente de energía. El que el crecimiento con CO se dé depende del nivel de CO del ambiente, pues un organismo no desperdicia sus recursos para sintetizar enzimas si un sustrato esencial no está presente. El CooA es un dímero y cada subunidad de él contiene un citocromo (el sensor) tipo *b* individual y un pliegue proteínico "hélice–vuelta–hélice" que se une al DNA (figura 26.50). En ausencia de CO, cada Fe(II) es hexacoordinado y sus dos ligantes axiales son aminoácidos de la proteína, un imidazol de histidina y, inusualmente, el grupo $—NH_2$ de la cadena principal de una prolina, que es también el residuo N-terminal de la otra subunidad. De esta forma, el CooA no se puede unir a la secuencia específica del DNA para transcribir los genes para sintetizar las enzimas que oxidan CO necesarias para subsistir en el CO. Cuando el CO está presente, se une al Fe, de tal modo que desplaza al residuo prolina distal y hace que el CooA adopte una conformación que se unirá al DNA. La probabilidad de que el NO se una en vez del CO y cause así una respuesta transcripcional falsa está impedida porque el NO no solamente desplaza a la prolina, sino que también se produce la disociación de la histidina proximal; así, el complejo NO no es reconocido.

26.16 Proteínas que detectan niveles de Cu y Zn

Los niveles de Cu en las células son controladas de forma tan estricta que no se encuentra presente casi ningún complejo de Cu. Un desbalance de los niveles de Cu se asocia a graves problemas de salud, como la enfermedad de Menkes (deficiencia de Cu) y la de Wilson (acumulación de Cu). La mayor parte de lo que conocemos sobre la forma como se detectan los niveles de Cu y se convierten a señales celulares surge de estudios en el sistema *E. coli*, que incluye un factor de transcripción denominado CueR (figura 26.51). Esta proteína se une a Cu(I) con gran selectividad, aunque también se une a Ag(I) y Au(I). La coordinación metálica genera un cambio conformacional que permite al CueR unirse a una posición receptora de DNA que controla la transcripción de una enzima conocida como CopA, que es una bomba de Cu impulsada por ATP. La CopA se localiza en la membrana citoplásmica y exporta Cu hacia el periplasma. En el CueR, el Cu(I) se coordina a través de dos átomos de S-cisteína dispuestos en una geometría lineal de coordinación. Titulaciones realizadas mediante el uso del CN^- como amortiguador muestran que el Cu^+ se une con una constante de disociación de ¡unos 10^{-21}!. Como se puede entender en referencia a la sección 8.1, este entorno de ligantes conduce a una unión notablemente selectiva para los iones d^{10}, y las mediciones con Ag y Au muestran que estos iones son capturados con afinidades similares.

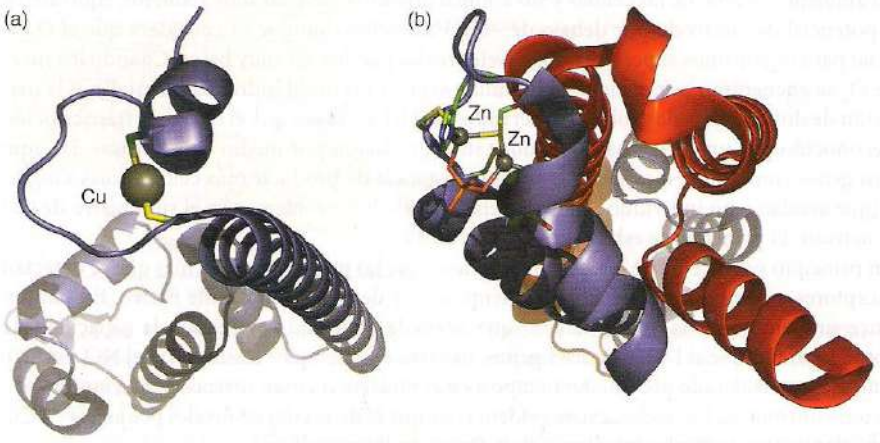


Figura 26.51 Comparación de los sitios de unión de (a) Cu y (b) Zn en sus respectivos factores de transcripción, CueR y ZntR. Obsérvese cómo se reconoce al Cu(I) mediante un sitio de unión lineal (a dos cisteínas), mientras que el Zn se reconoce por un arreglo de ligantes Cys e His que une a dos átomos juntos de Zn(II) con un grupo fosfato puente.

La mayor parte del entendimiento actual sobre la detección de Zn, como en el caso del Cu, está dado por estudios en sistemas bacteriales. La diferencia principal respecto al Cu es que aunque el Zn también es coordinado (fundamentalmente) por tiolatos de cisteína, la geometría es tetraédrica en vez de lineal. *E. coli* contiene un factor de transcripción sensorial de Zn^{2+} conocido como ZntR que se relaciona cercanamente con el CueR. El factor ZntR contiene dos dominios de unión para el Zn y en cada uno de ellos se coordina un par de Zn por medio de ligantes cisteína e histidina. El pliegue proteínico que los rodea se muestra en la figura 26.51, para efectos comparativos con el CueR; sin embargo, no está claro hasta qué punto estos sitios de unión dinámica del Zn se pueden identificar con los dedos de zinc.

Ejemplo 26.10 Identificando relaciones entre la química redox y la detección de iones metálicos.

Proponga una forma en la que la unión del Cu o el Zn a sus proteínas sensoras respectivas podría relacionarse con el nivel de O_2 celular.

Respuesta Los pares de ligantes tiolato de la cisteína pueden oxidarse con el O_2 u otros oxidantes y generar una unión disulfuro (cistina). Esta reacción impide que los átomos de S-cisteína actúen como ligantes.

Autoevaluación 26.10 ¿Por qué los sensores de Cu habrán sido "diseñados" para unir al Cu(I) en vez del Cu(II)?

Biomineralización

Puntos clave: Los compuestos de calcio se utilizan en exoesqueletos, huesos, dientes y otros elementos; algunos organismos usan cristales de magnetita, Fe_3O_4 como brújula, y las plantas producen elementos protectores basados en la sílice.

Los biominerales pueden ser redes covalentes infinitas o iónicas. Los primeros incluyen los silicatos, que aparecen extensamente en el mundo vegetal. Las hojas, e incluso plantas enteras, a menudo están cubiertas con espinas o cabellos de sílice que las protegen de herbívoros depredadores. Los biominerales iónicos se basan fundamentalmente en sales de calcio y aprovechan la gran energía de red y bajas solubilidades de estos compuestos. El carbonato de calcio (calcita o aragonita, sección 11.7) es el material presente en conchas de mar y cáscara de huevo. Estos minerales persisten mucho tiempo después de que el organismo ha muerto, e incluso la tiza es un mineral biogénico, al ser el resultado del proceso de **calcificación** de organismos prehistóricos. El fosfato de calcio (hidroxiapatita, sección 11.7) es el componente mineral de los huesos y los dientes, que son buenos ejemplos de cómo los organismos fabrican compósitos "vivientes"; en efecto, las diferentes propiedades de los huesos encontradas entre las especies (como la rigidez) se producen al variar la cantidad de un componente orgánico, mayoritariamente una proteína fibrosa llamada colágeno, con la que se asocia la hidroxiapatita. Se encuentran relaciones hidroxiapatita/colágeno altas en grandes animales marinos, mientras que los animales que necesitan agilidad y elasticidad tienen relaciones bajas.

La **biomineralización** es la cristalización bajo control biológico. Existen algunos ejemplos destacados que no tienen contraparte en el laboratorio. Tal vez el ejemplo más conocido es el del exoesqueleto del erizo de mar, que consta de placas grandes tipo esponja que contienen macroporos continuos de 15 μm de diámetro; cada una de estas placas es un cristal individual de calcita rica en Mg. Los grandes cristales individuales sostienen otros organismos, como las diatomeas y los organismos radiolarian, que tienen esqueletos de jaulas de sílice (figura 26.52).

Los biominerales producen algunos artilugios intrigantes. La figura 26.53 muestra cristales de calcita que son parte del dispositivo sensor de la gravedad que se encuentra en el oído interno. Estos cristales se localizan en una membrana por encima de células sensoriales y cualquier cambio en aceleración que las haga mover manda una señal eléctrica al cerebro. Los cristales son uniformes en tamaño y tienen forma ahusada de tal modo que se mueven uniformemente sin quedar enganchadas entre sí. Se observa esta propiedad en los cristales de magnetita (Fe_3O_4) que se hallan en diversas bacterias magnetotácticas (figura 26.54). Entre las diversas especies, existen variaciones considerables en tamaño y forma, pero dentro de cualquier especie, los cristales, formados en vesículas magnetosomales (VMV), son uniformes. Las bacterias magnetotácticas viven en suspensiones de fluido y sedimentos en ambientes marinos y de agua dulce, y

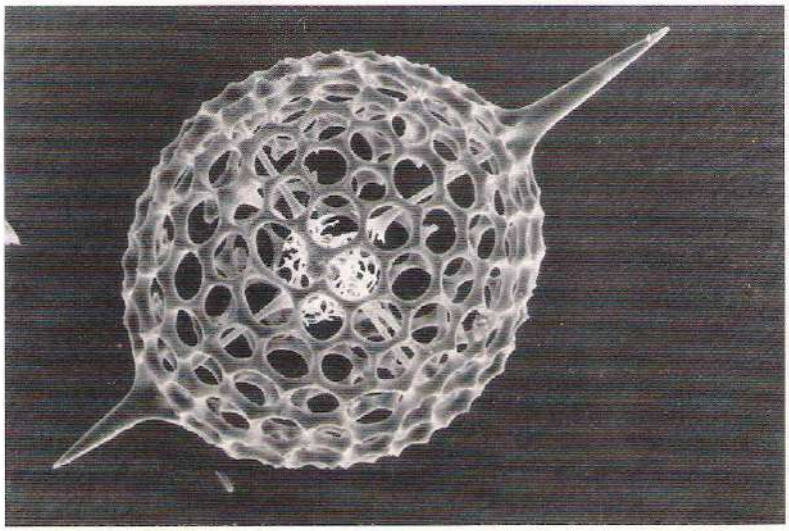


Figura 26.52 Estructura de sílice porosa de un microesqueleto de un organismo radiolariano que muestra las grandes púas radiales. (Fotografía proporcionada por el profesor S. Mann, Universidad de Bristol.)

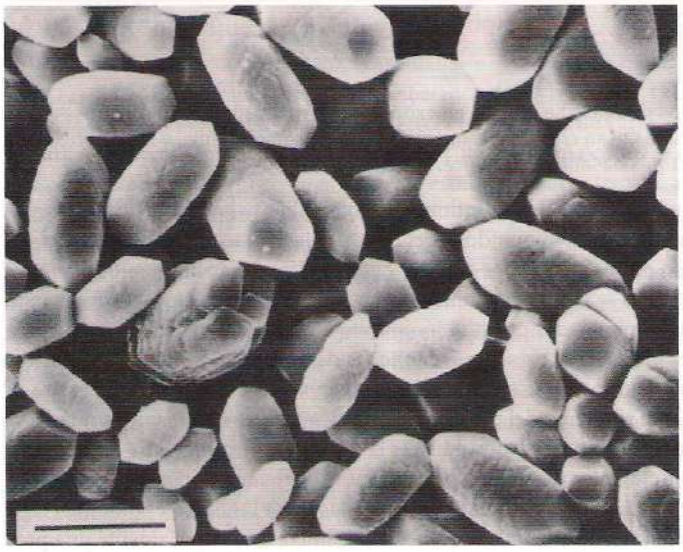


Figura 26.53 Nuestro sensor de gravedad. Cristales de calcita formada biológicamente que se encuentran en el oído interno. (Fotografía proporcionada por el profesor S. Mann, Universidad de Bristol.)

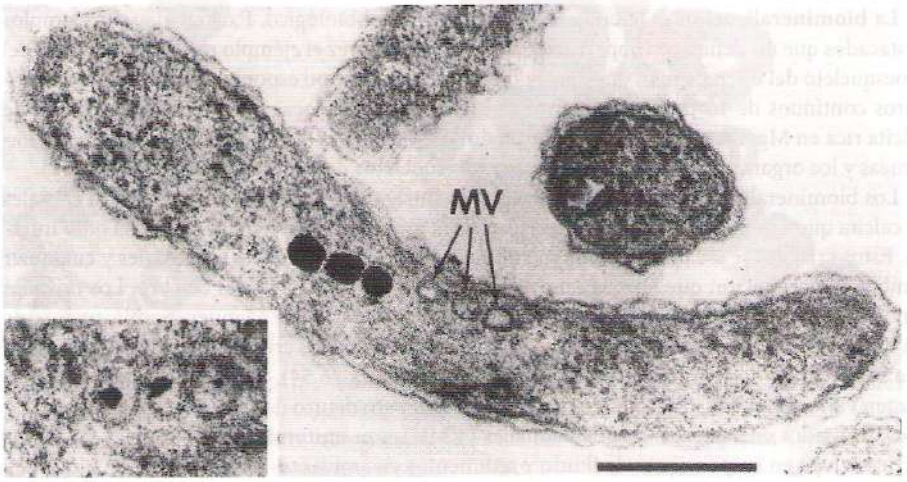


Figura 26.54 Cristales de magnetita en bacterias magnetotácticas, las cuales son pequeñas brújulas que guían a estos organismos para que se muevan verticalmente en el fango del lecho de un río. MV indica vesículas vacías. (Fotografía proporcionada por el profesor S. Mann, Universidad de Bristol.)

se piensa que sus microbrújulas les permite nadar siempre en dirección descendente para mantener su entorno químico durante condiciones turbulentas.

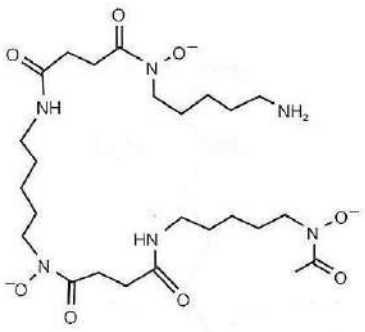
Existe gran interés en saber cómo se forman los biomateriales, especialmente por la inspiración que generan para la nanotecnología (capítulo 24). La formación de biominerales incluye la siguiente jerarquía de mecanismos de control:

1 Control químico (solubilidad, supersaturación y nucleación).
2 Control espacial (confinamiento del crecimiento cristalino por límites como células, compartimentos e incluso proteínas en el caso de la ferritina, sección 26.16).
3 Control estructural (la nucleación se favorece en una cara específica del cristal).
4 Control morfológico (el crecimiento del cristal se limita por fronteras impuestas por el material orgánico que crece con el tiempo).
5 Control construccional (entretejido de materiales orgánicos e inorgánicos para formar una estructura de orden superior, como el hueso).

El hueso es continuamente disuelto y reconstruido; de hecho, funciona no sólo como soporte estructural sino también como almacén central de Ca. De esta forma, durante el embarazo, los huesos tienden a ser asaltados en busca de su Ca, en un proceso llamado **desmineralización**, que procede en células especiales denominadas **osteoclastos**. Los huesos reducidos o dañados se restablecen por la mineralización, que tiene lugar en células conocidas como **osteoblastos**. Estos procesos involucran a las fosfatasas (sección 26.9).

La química de los elementos en medicina

Los descubrimientos casuales han sido muy importantes en el descubrimiento de medicamentos, de modo que han surgido muchos tratamientos efectivos de descubrimientos fortuitos. Parece existir una función especial para los compuestos que contienen metales y que no están presentes de otra manera en los sistemas biológicos, como el Pt, el Au, el Ru y el Bi. Un reto importante de la farmacología es determinar el mecanismo de acción a nivel molecular y se debería reconocer que no es probable que el medicamento administrado sea la misma molécula que reacciona en el sitio deseado. Esto es particularmente cierto para los complejos metálicos, los cuales son usualmente más susceptibles a la hidrólisis que las moléculas orgánicas. En general, el mecanismo de acción se propone por extrapolación de estudios *in vitro*. Los medicamentos administrados oralmente son los deseables pues evitan el trauma y los riesgos potenciales de una inyección; sin embargo, quizá no puedan pasar a través de la pared intestinal o no sobrevivan a la acción de enzimas hidrolíticas. Los compuestos inorgánicos se utilizan también en el diagnóstico de enfermedades o daños y el uso de tectecio radiactivo es un ejemplo interesante.

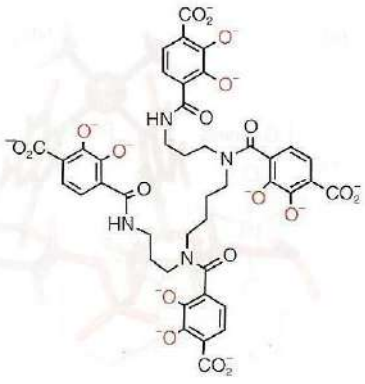


51 Desferral

26.17 Terapia de quelación

Puntos clave: El tratamiento de la sobrecarga de Fe incluye el secuestro de Fe por medio de ligantes basados o inspirados en sideróforos.

La **sobrecarga de hierro** es el nombre que se da a varias condiciones serias que afectan a una gran proporción de la población mundial. Aquí se recuerda que, a pesar de su enorme importancia, el Fe es potencialmente un elemento muy tóxico, sobre todo por su capacidad para producir radicales perjudiciales al reaccionar con el O_2, y sus niveles son normalmente controlados por sistemas reguladores. En mucha gente, un desorden genético rompe esta regulación. Un tipo de sobrecarga de Fe es debida a la incapacidad del cuerpo para producir suficiente porfirina. Otros problemas son causados por fallas en la regulación de niveles de Fe por medio de la producción de ferritina o transferrina. Estos desórdenes se tratan con **terapia de quelación**, que es la administración de un ligante para retener al Fe y permitir su expulsión. La desferrioxamina ("Desferral", **51**) es un ligante similar a los sideróforos descritos en la sección 26.6 y un agente muy exitoso para la sobrecarga de Fe, si bien hay que tomar en consideración el trauma debido a su introducción en el organismo mediante una sonda intravenosa.



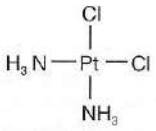
52

Un caso especial de terapia de quelación es el tratamiento de individuos que han sido contaminados con plutonio después de la exposición a armas nucleares. En sus estados comunes de oxidación, el Pu(IV) y el Pu(III) tienen densidades de carga similares al Fe(III) y Fe(II). Se han desarrollado ligantes de quelación parecidos a los sideróforos, como el 3,4,3–LIMACC (**52**), que contiene cuatro grupos catecol.

26.18 Tratamiento del cáncer

Puntos clave: El complejo *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_4]$ genera la inhibición de la duplicación del DNA y previene la división celular; otros medicamentos hacen que el DNA se degrade por oxigenación.

El *cáncer* es un término que comprende un gran número de diferentes tipos de enfermedades, todos caracterizados por la duplicación incontrolada de células transformadas que abruman la operación normal del cuerpo. El principio en el que se basa su tratamiento consiste en aplicar medicamentos que destruyan selectivamente estas células malignas.



53 Cisplatino

La acción extraordinaria del complejo *cis*–$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (conocido como cisplatino, **53**) se descubrió en 1964 al examinar el efecto de un campo eléctrico en el crecimiento de bacterias. Se analizó el comportamiento de una colonia de bacterias suspendidas en solución entre dos electrodos de Pt y se observó que las células continuaron creciendo en tamaño y formaron largos filamentos, pero la duplicación se detuvo. El efecto se rastreó hasta un complejo formado electroquímicamente por disolución de Pt en el electrólito, que contenía NH_4Cl. Desde entonces, el cisplatino ha sido un medicamento exitoso para el tratamiento de muchas formas de cáncer, en particular el cáncer testicular, para el cual el índice de éxito se acerca al 100%. El otro isómero geométrico, el *trans*–$[PtCl_2(NH_3)_2]$, es inactivo.

Se piensa que la base molecular fundamental de la acción quimioterapéutica del cisplatino y medicamentos relacionados es la formación de un complejo estable entre el Pt(II) y el DNA. El cisplatino se administra en la corriente sanguínea del paciente, donde, debido a las altas concentraciones de Cl^- del plasma, tiende a permanecer como la especie neutra dicloro. La neutralidad eléctrica del complejo dicloro facilita su paso a través de las membranas celulares y nucleares. Una vez que se sujeta a las bajas concentraciones de Cl^- dentro de la célula (tabla 26.1), los ligantes cloruro se pierden del complejo y las especies catiónicas resultantes (1+, 2+) son atraídas electrostáticamente hacia el DNA, apareciendo entonces la complejación de la esfera interna, en la que el fragmento $—Pt(NH_3)_2$ queda coordinado a átomos N de las bases nucleares. Algunos estudios clásicos han demostrado que el objetivo preferido es un par de átomos de N en guaninas consecutivas de la misma vuelta. Los complejos del fragmento $—Pt(NH_3)_2$ con oligonucleótidos se han estudiado con cristalografía de rayos X y RMN de ^{195}Pt y la estructura de uno de éstos se muestra en la figura 26.55. La complejación con Pt hace que la hélice se doble y se desenrolle parcialmente. Se piensa que esto vuelve al DNA incapaz de duplicarse o repararse y de ser reconocido por proteínas conocidas como proteínas conocidas como grupo de alta movilidad (HMG) que se unen para doblar el DNA; la célula puede entonces programarse para morir (proceso conocido como *apoptosis*).

A pesar de su eficiencia, el cisplatino tiene efectos secundarios muy indeseables; en particular causa un daño grave a los riñones antes de que sea eventualmente excretado. Se han realizado grandes esfuerzos para encontrar complejos de Pt que sean efectivos con menores efectos secundarios, por ejemplo: el uso clínico de carboplatino (**54**). Otros medicamentos efectivos son

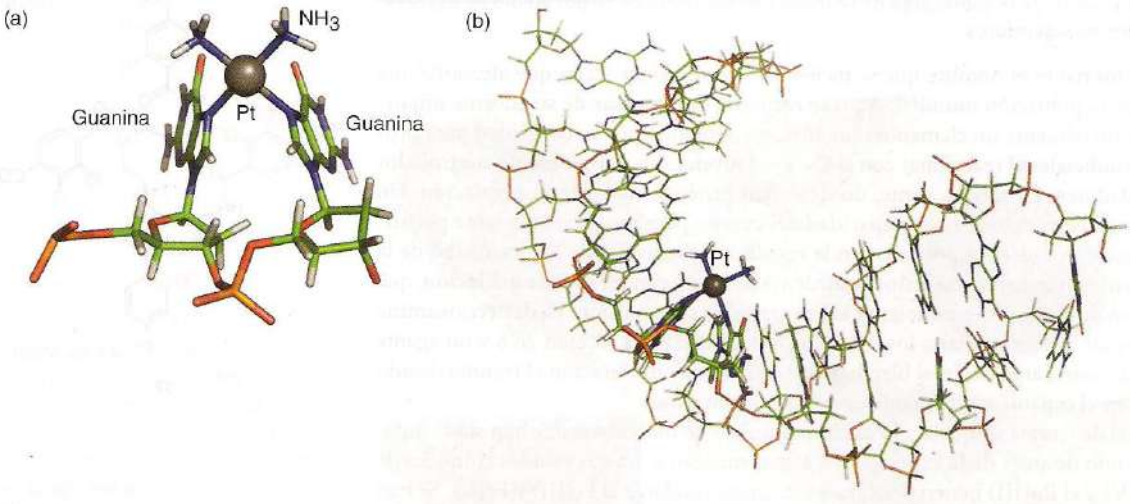
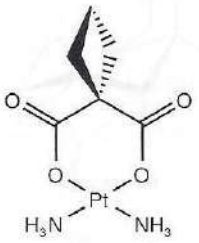


Figura 26.55 Estructura de un aducto formado entre el $—Pt(NH_3)_2$ y dos bases guanina adyacentes en un oligonucleótido. (a) Arreglo plano cuadrado del ligante alrededor del átomo de Pt. (b) La coordinación del Pt genera el pliegue de la hélice del DNA.

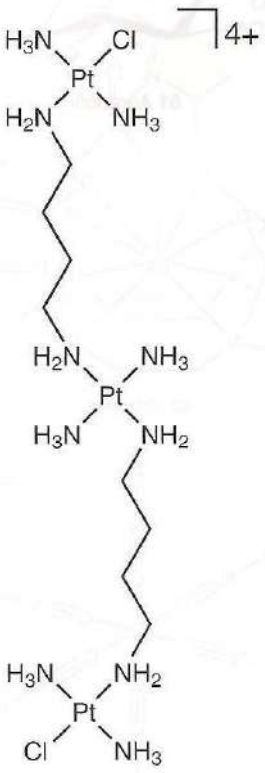
el Pt(II) trinuclear (**55**), así como los complejos de Pt(IV) como el (**56**), que puede administrarse oralmente.

Asimismo, se han descubierto otros complejos metálicos que ofrecen mayor eficiencia que los medicamentos derivados del Pt. Entre aquéllos están los complejos de Ru(III) como el *fac*-$[RuCl_3(NH_3)_3]$, que se cree opera proporcionando una fuente de Ru(III) que se lleva hasta las células cancerígenas por medio de la transferrina, y el complejo (**57**), que puede ser activado por reducción a Ru(II) *in vivo*. Incluso compuestos comunes del Ti como el $TiCp_2Cl_2$ han sido sometidos a pruebas clínicas.

El reto que presenta la quimioterapia contra el cáncer es la identificación de complejos que seleccionen las células malignas y dejen intactas las células sanas. Algunos complejos de Ru experimentan una interacción selectiva con el DNA, y se activan mediante radiación, transformándose en poderosos agentes oxidantes capaces de llevar a cabo la ruptura de los enlaces fosfodiéster. Este método de tratamiento del cáncer se conoce como **fototerapia**. La bleomicina (**58**) es representativa de una clase de medicamentos que parece funcionar al unirse al DNA y generar, cuando reacciona con el O_2, una especie de Fe(IV) (ferrilo) que oxigena sitios específicos que conducen a la degradación.



54 Carboplatino



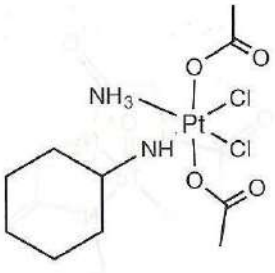
55

26.19 Medicamentos antiartríticos

Punto clave: Los complejos de Au son efectivos contra la artritis reumatoide.

Los medicamentos de oro se utilizan en el tratamiento de artritis reumatoide, una enfermedad inflamatoria que afecta al tejido que rodea a las articulaciones. La inflamación surge por la acción de enzimas hidrolíticas en compartimentos celulares conocidos como liposomas que se asocian con el aparato de Golgi (véase figura 26.1). Aunque no está establecido el mecanismo de acción, se sabe que el Au se acumula en los lisosomas, por lo cual es posible que el Au inhiba estas enzimas hidrolíticas. Otra hipótesis es que los compuestos de Au(I) desactivan al O_2 singulete, una especie perjudicial que puede formarse por la oxidación del superóxido. El mecanismo para esta reacción podría involucrar la promoción de cruzamientos entre sistemas debido a la elevada constante de acoplamiento espín-órbita del elemento pesado.

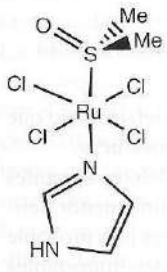
Entre los medicamentos que se administran comúnmente están el aurotiomalato de sodio (miocrisina, **59**), la aurotioglucosa de sodio (solganol, **60**, en la que es incierta la unión entre sus unidades) y otros, en todos los cuales se encuentra incluido el Au(I) con coordinación lineal. Muchos son polímeros solubles en agua, pero no pueden administrarse oralmente debido a la hidrólisis ácida en el estómago. En contraste, el compuesto conocido como auranofina (**61**) puede administrarse oralmente. El Au(I) es químicamente blando y probablemente tiene como blanco los grupos sulfuro, como los de las cadenas laterales de cisteína en las proteínas; además, tiene más posibilidades de subsistir en ambientes biológicos que el Au(III), el cual es muy oxidante. Como se espera, los compuestos de Au tienen efectos secundarios asociados, que incluyen alergias dermatológicas, así como problemas renales y gastrointestinales.



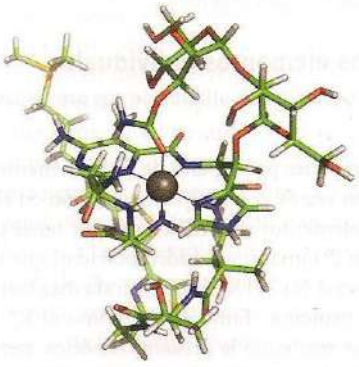
56

26.20 Agentes imagenológicos

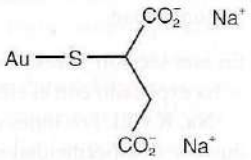
Puntos clave: Los órganos y tejidos particulares se tratan de acuerdo con los ligantes que están presentes.



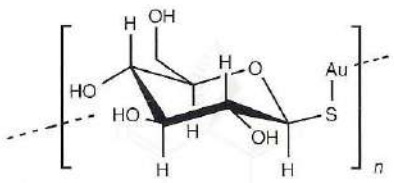
57



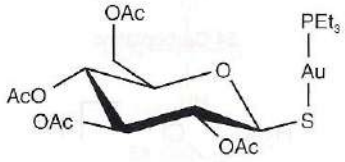
58 Bleomicina



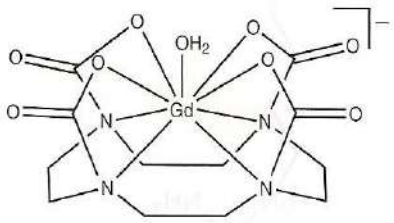
59 Miocrisina



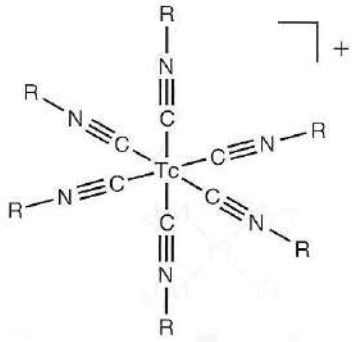
60 Solganol



61 Auranofina



62 Dotarem



63 Cardiolyte

64 Tc-MAG-3

Los complejos del gadolinio(III) (f^7) se utilizan en imagenología de resonancia magnética (MRI), que se ha convertido en una técnica importante para el diagnóstico médico. Mediante su efecto en el tiempo de relajación en la técnica de RMN de ^1H, los complejos Gd(III) son capaces de mejorar los contrastes entre diferentes tejidos y resaltar detalles como las anormalidades de la barrera sangre–cerebro. Varios complejos de Gd(III) están aprobados para uso clínico y cada uno de ellos exhibe diferentes grados de rechazo o retención por ciertos tejidos, así como parámetros de magnitud de relajación, velocidades de intercambio de agua y estabilidad. Todos se basan en ligantes quelato, particularmente los que tienen grupos carboxilato múltiples. Un ejemplo es el complejo (**62**) formado con el ligante macrocíclico aminocarboxilato DOTA, conocido como Dotarem.

El tecnecio es un elemento artificial generado por una reacción nuclear, y ha encontrado un uso importante como agente imagenológico. El radionúclido activo es ^{99m}Tc (m por metaestable), que se degrada por emisión γ y tiene una vida media de 6 horas. La generación de ^{99m}Tc involucra el bombardeo de ^{98}Mo con neutrones y se le separa conforme se forma del producto inestable ^{99}Mo:

$$^{98}Mo \xrightarrow{\text{captura de neutrón}} {}^{99}Mo \xrightarrow{\text{decaimiento } \beta,\ 90\ h} {}^{99m}Tc \xrightarrow{\text{emisión } \gamma,\ 6\ h} {}^{99}Tc \xrightarrow{\text{decaimiento } \beta,\ 200\ ka} {}^{99}Ru$$

Los rayos γ de alta energía son menos perjudiciales al tejido que las partículas α o β. La química del tecnecio se parece a la del manganeso, excepto en que los estados de oxidación superiores son mucho menos oxidantes.

Se pueden preparar varios complejos de Tc de sustitución inerte, los cuales, al ser inyectados al paciente, se enfocan a tejidos particulares y reportan su estado. Asimismo, se han desarrollado complejos que se centran en órganos específicos como el corazón (revelan por ejemplo el daño del tejido causado por un infarto), riñón (muestran la función renal) o huesos (revelan anormalidades y líneas de fractura). Una buena base para el enfoque a órganos parece ser la carga del complejo; los complejos catiónicos se centran en el corazón, los complejos neutros en el cerebro y los aniónicos en los huesos y el riñón. De los diversos agentes imagenológicos, el $[Tc(CNR)_6]^+$ (**63**) es el mejor establecido; conocido como *Cardiolyte*, es muy utilizado como agente imagenológico cardiaco. El compuesto de Tc(V) con mercaptoacetiltriglicina (**64**), conocido como Tc–MAG–3, se usa para estudiar riñones debido a su rápida excreción. Para ver los huesos, son efectivos los complejos de Tc(VII) con ligantes difosfonato duros (**65**). La imagenología del cerebro se lleva a cabo con compuestos como el Ceretec (**66**).

Para producir rastreadores de Tc, se pasa $^{98}MoO_4^{2-}$ radiactivo sobre una columna de intercambio aniónico, donde se une fuertemente hasta que se degrada al ion pertecnato TcO_4^- y la menor carga hace que se eluya. El eluato se trata con un agente reductor, por lo general Sn(II), y con los ligantes requeridos para convertirlo en el agente imagenológico deseado. El compuesto que se produce es entonces administrado al paciente.

Perspectivas

Esta sección final se aleja del material del capítulo para revisarlo desde diversas perspectivas, desde el punto de vista de elementos individuales y desde el enfoque de la contribución de la química bioinorgánica a problemas sociales urgentes.

26.21 Contribuciones de los elementos individuales

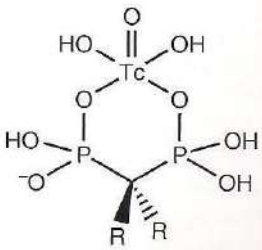
Punto clave: Los elementos se seleccionan por la utilidad de sus propiedades inherentes y por su disponibilidad.

En esta sección se resumen las funciones principales de cada elemento y se correlaciona lo que se ha explicado con el elemento, en vez de con el tipo de reacción en el que se involucra.

Na, K y Li. Los iones de estos elementos se caracterizan por tener uniones débiles a ligantes duros y su especificidad se basa en el tamaño y la hidrofobicidad que surge de una menor densidad de carga. En comparación con el Na^+, el K^+ se deshidrata más fácilmente y es más probable encontrarlo coordinado con una proteína. Tanto el Na^+ como el K^+ son agentes importantes para controlar la estructura celular mediante la presión osmótica, pero mientras que el Na^+ es rechazado de las células, éstas acumulan K^+ y contribuyen a una diferencia de potencial considerable a través de la membrana celular. Este diferencial se mantiene gracias a enzimas específicas

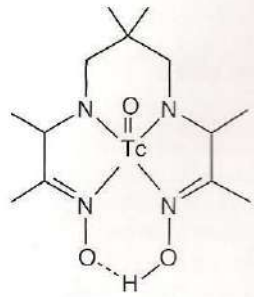
conocidas como bombas iónicas, en particular la Na^+,K^+-ATPasa, conocida también como *bomba de Na*. La energía eléctrica se libera por canales iónicos con compuertas específicas, de los que el mejor estudiado es el canal de K^+ (sección 26.3).

Un tema importante relacionado es el extendido uso de los compuestos simples del Li (sobre todo el Li_2CO_3) como agentes psicoterapéuticos en el tratamiento de desórdenes mentales, particularmente el desorden bipolar (depresión maniaca). Una posibilidad es que el Li^+ hidratado se une con vigor en los canales Na^+ o K^+ en lugar de los iones deshidratados, que se transportan normalmente en forma selectiva en la región de filtrado de estas proteínas. Como los iones Li^+ son altamente lábiles, se puede confiar en que la especie activa es el mismo ion acuo o un complejo con un ligante abundante. Como ion acuo simple, el Li^+ se solvata fuertemente; de hecho, su radio solvatado es mayor que el del Na^+.



65

Mg Los iones magnesio son los iones 2+ dominantes en el citoplasma y los únicos que aparecen por arriba de niveles milimolares en su estado libre, no complejado. La entidad energética para la catálisis enzimática, el ATP, está siempre presente como su complejo Mg^{2+}. El magnesio tiene una función especial en la clorofila, molécula colectora de luz, debido a que es un pequeño catión 2+ capaz de adoptar una geometría octaédrica y puede estabilizar una estructura sin promover pérdida energética por fluorescencia. El Mg^{2+} es tanto un catalizador ácido débil como el ion metálico activo en el rubisco, que es una muy abundante enzima responsable de eliminar de la atmósfera unas 10^{11} t de CO_2 anualmente. El rubisco se activa por la unión débil del Mg^{2+} a dos carboxilatos y un ligante carbamato especial, pero deja tres moléculas intercambiables de agua. Esto constituye un reto desde el punto de vista espectroscópico.



66 Ceretec

Ca Los iones calcio son importantes sólo en los eucariotes. El grueso del Ca biológico se utiliza para soporte estructural y elementos como los dientes. La elección del Ca para esta función se debe a la insolubilidad de las sales de calcio con iones carbonato y fosfato; sin embargo, una pequeña cantidad de Ca se utiliza como base de un sistema de señalización intracelular sofisticado. El principio en el cual se basa este proceso es que el Ca resulta adecuado para la coordinación veloz con ligantes duros, especialmente los carboxilatos de las cadenas laterales proteínicas, y no tiene preferencia por alguna geometría en particular.

Mn El manganeso tiene varios estados de oxidación, la mayoría de los cuales son muy oxidantes; además, es muy adecuado como catalizador redox para reacciones que incluyen potenciales de reducción positivos. A una reacción en particular, en la que se utiliza H_2O como donador electrónico en la fotosíntesis, se atribuye la producción de la mayor parte del O_2 de la atmósfera terrestre. Esto involucra un cluster especial de Mn_4Ca. El Mn(II) también se usa como catalizador débil ácido-base en algunas enzimas. La susceptibilidad a ser detectado espectroscópicamente varía según el estado de oxidación. El análisis EPR ha sido de utilidad para el Mn(II) y para estados particulares del cluster Mn, que es catalizador del proceso de evolución (emanación) del O_2.

Fe El versátil Fe es probablemente esencial para todos los organismos y fue uno de los primeros elementos en biología. Son importantes tres estados de oxidación: Fe(II), Fe(III) y Fe(IV). Las posiciones activas basadas en Fe catalizan una gran variedad de reacciones redox que van desde la transferencia electrónica hasta la oxigenación, así como reacciones ácido–base que incluyen uniones reversibles de O_2, deshidratación/hidratación e hidrólisis de éster. Las posiciones activas con contenido de hierro contienen ligantes que van desde donadores blandos como el sulfuro (como en los clusters FeS) hasta donadores duros como el carboxilato. El macrociclo de porfirina es de particular importancia como ligante. El Fe(II) se utiliza en varios ambientes de coordinación para unir el O_2, ya sea reversiblemente o como requisito previo para la activación; a su vez, el Fe(III) es un buen ácido de Lewis, mientras que el grupo Fe(IV)=O (ferrilo) puede considerarse una forma biológica de manejar un átomo reactivo de O para la inserción en uniones C—H. Las células contienen muy poco Fe(II) no complejado y niveles extremadamente bajos de Fe(III). Estos iones son tóxicos, particularmente en términos de su reacción con los peróxidos, que generan el radical hidroxilo. La absorción en los organismos plantea problemas debido a que las sales de Fe(III) son insolubles a pH neutro. La absorción, entrega y almacenamiento del hierro se controlan por medio de complejos sistemas de transporte, que incluyen una proteína especial de almacenaje conocida como *ferritina*. La detectabilidad espectroscópica es alta. Las porfirinas de Fe (citocromos) muestran bandas de absorción intensas en el UV y en el visible, y la mayoría de los sitios activos con electrones desapareados dan lugar a espectros de EPR característicos.

Co El cobalto y el níquel son de los catalizadores más antiguos. El cobalto es procesado sólo por microorganismos y los organismos superiores deben ingestarlo como 'vitamina B_{12}'. Todo el Co está complejado por un macrociclo especial llamado *corrina*. Los complejos en los que el

quinto ligante es una benzimidazol ligada covalentemente al anillo de corrina se conocen como **cobalaminas,** las cuales son cofactores en las enzimas que catalizan transposiciones basadas en radicales y reacciones de transferencia de grupos alquilo. En el cofactor especial conocido como coenzima B_{12}, el sexto ligante al Co(III) es un átomo donador carbaniónico de deoxiadenosina. Las transposiciones basadas en radicales incluyen la capacidad de la coenzima B_{12} para experimentar ruptura homolítica superficial de la unión Co—C, y producen Co(II) estable de bajo espín y un radical entrado en carbono que puede abstraer a un átomo de hidrógeno de los sustratos. Las reacciones de transferencia de grupos alquilo aprovechan la gran nucleofilicidad del Co(I), mientras que la detección espectroscópica es bastante buena. Las enzimas que contienen cobalamina muestran vigorosas bandas de absorción en el UV–visible, a la vez que por medio de espectros de EPR se puede observar al Co(II).

Ni El níquel es importante en enzimas bacterianas, sobre todo en hidrogenasas, en las que también hace uso de los estados de oxidación 3+ y 1+, que son raros en química convencional. Una enzima particularmente notable, la coenzima A sintasa, usa Ni para producir CO y hacer reaccionar a éste con CH_3— (proporcionado por una enzima de cobalamina) para producir una unión C—C y formar un éster de acetilo. El níquel también se encuentra en plantas como el sitio activo de la ureasa, la cual fue la primera enzima en cristalizarse (en 1926), aunque hasta 1976 se descubrió su contenido de Ni. Se utilizan espectros EPR para estudiar al Ni(III) y al Ni(I).

Cu A diferencia del Fe, el cobre comenzó a ser importante probablemente sólo después de que se estableció el O_2 en la atmósfera terrestre y se dispuso de él en forma de sales solubles de Cu(II) en vez de los sulfuros (Cu_2S) insolubles. La principal función del Cu es en las reacciones de transferencia electrónica al ubicarse en el extremo superior de la escala potencial y en la catálisis de las reacciones redox que incluyen el O_2. Se utiliza también para la unión reversible del O_2. Tanto el Cu(II) como el Cu(I) están fuertemente unidos a ligantes biológicos, en particular bases blandas. Los iones libres de Cu son muy tóxicos y están casi ausentes de las células. La detectabilidad espectroscópica es buena para el Cu(II) (EPR y bandas vigorosas de absorción en el visible para los centros "azules" de Cu), pero mala para el Cu(I).

Zn El zinc es un excelente ácido de Lewis; forma complejos estables con ligantes como los donadores de N y de S y cataliza reacciones como la hidrólisis de péptidos y ésteres. La importancia biológica del Zn surge fundamentalmente por su falta de química redox, aunque su adopción usual de uniones ditiolato, tritiolato y tetratiolato proporciona una relación con la química redox de las interconversiones cisteína/cistina. El zinc se utiliza como un formador estructural en las enzimas y proteínas que se unen al DNA. Un problema importante ha sido la carencia de buenos métodos de espectrometría para estudiar este ion d^{10}. En algunos casos se han estudiado enzimas Zn por medio de EPR, después de sustituir el Zn por Co(II).

Mo y W El molibdeno es un elemento abundante y probablemente utilizado por todos los organismos como un catalizador redox para la transferencia de átomos de O derivados del H_2O. En estas enzimas de transferencia oxo, el Mo es siempre parte de un cofactor más grande con contenido de pterina en el que es coordinado por medio de un ligante ditioleno especial. La interconversión entre el Mo(IV) y Mo(VI) genera usualmente un cambio en el número de ligantes oxo terminales y la recuperación del material de partida por reacciones de transferencia de un electrón con el Mo(V) como intermediario. Aparte de la transferencia oxo y reacciones relacionadas, el Mo tiene otra función intrigante, que es la de fijación del nitrógeno, en la cual forma parte de un cluster de FeS especial. El uso de W se reduce a los procariotes, en los que se emplea también como catalizador redox, pero en reacciones en las cuales se requiere un agente reductor más fuerte. Los estudios espectroscópicos convencionales se han limitado fundamentalmente al Mo(V).

Si El silicio suele ignorarse entre los elementos biológicos, aunque su conversión en algunos organismos se puede comparar con la del carbono. La sílice es un material importante para la fabricación del exoesqueleto y para las armaduras defensivas de púas en las plantas.

Pt, Au, Bi y Ru Estos elementos no tienen funciones biológicas deliberadas que se conozca, son agentes externos a los sistemas biológicos y actúan como venenos en condiciones normales; sin embargo, cuando se utilizan en procedimientos controlados, y "revestidos" por complejación para dirigirse a un sitio particular, son medicamentos potentes, activos contra una gama de enfermedades y desórdenes.

26.22 Direcciones futuras

Puntos clave: Los metales biológicos y las metaloproteínas tienen un futuro importante en medicina, producción energética, síntesis verde y nanotecnología.

Los estudios pioneros de las estructuras y mecanismos de los canales iónicos mencionados en la sección 26.3 proporcionan nuevas pistas en neurofisiología, incluido el diseño racional de medicamentos que pueden bloquear o modificar su acción de alguna forma. Continuamente emergen nuevas funciones para el Ca y un aspecto intrigante es su papel en la determinación de la asimetría izquierda–derecha de los organismos superiores; un ejemplo principal son las ubicaciones específicas del corazón y el hígado en la cavidad corporal. La llamada **ruta de señalización Notch** en células embriónicas depende de las emisiones extracelulares transitorias del Ca^{2+} que, a su vez, dependen en cierta forma de la actividad de una H^+/K^+–ATPasa. Existe también una creciente conciencia del papel que desempeñan el Zn y las proteínas de transporte de Zn en el control de la actividad celular, así como de la transmisión neurológica. Efectivamente, el término **metaloneuroquímica** ha sido acuñado para describir el estudio de la función del ion metálico en el cerebro y en el sistema nervioso a nivel molecular. Un reto importante es planear la distribución y flujo del Zn en tejidos como el cerebro y se avanza en el diseño de ligantes fluorescentes que unan de manera selectiva al Zn en niveles celulares e informen sobre su transporte a través de diferentes zonas, por ejemplo: los entronques sinápticos. Los metales iónicos están involucrados en el plegamiento proteínico y el Cu puede tener un papel en el control del comportamiento de los priones implicados en ciertas enfermedades.

En muchas regiones del mundo, el arroz es el alimento básico, si bien este producto es bajo en Fe. Ante esto, están siendo utilizadas técnicas transgénicas para aumentar el contenido de Fe. El objetivo es producir mejores sideróforos en las plantas y aumentar la captura de Fe (incrementando la expresión del gene ferritina).

En un futuro no muy distante, cuando se hayan terminado los combustibles fósiles, es cierto que el H_2 se convertirá en un portador de energía extremadamente importante y se usará de modo directo o indirecto (convirtiéndolo en combustibles como el alcohol) para dar energía a los automóviles y los aviones. Uno de los retos científicos es cómo obtener una producción electrolítica eficaz de H_2 a partir del agua, dado que la electricidad estará ampliamente disponible de diversas fuentes. Esto requiere catalizadores, que en la actualidad están basados en Pt y otros metales preciosos. Estos metales se requieren también para las celdas de combustible, pero la biología ya ha enseñado que el ciclo rápido del hidrógeno será posible sólo si se usan los metales comunes de Fe y Ni. Un reto parecido es la síntesis de electrocatalizadores eficaces que puedan convertir agua en O_2 sin requerir un gran sobrepotencial, no porque exista necesidad del mismo O_2, sino porque es un subproducto esencial de la producción electrolítica del H_2. De nuevo, se puede reconsiderar la biosfera en búsqueda de inspiración, pues si se dilucida el mecanismo del catalizador Mn, se podrán sintetizar nuevos catalizadores que sean tanto baratos como durables.

Se han visto las exquisitas estructuras de materiales producidos por los organismos. Este entendimiento conduce a nuevas direcciones en nanotecnología (capítulo 24). Por ejemplo, se han producido cristales individuales de consistencia esponjosa de calcita, con intrincadas características morfológicas, en membranas poliméricas formadas usando como plantillas las placas esqueletales del erizo de mar. Otro desarrollo reciente es la producción de nanoclusters de Pd por medio de bacterias que oxidan al hidrógeno, la acción de las hidrogenasas que hacen posible el flujo electrónico controlado para efectuar el electroplatinado del Pd en sitios microscópicos.

LECTURAS ADICIONALES

J.J.R. Frausto da Silva y R.J.P. Williams, *The biological chemistry of the elements*, Oxford University Press (2001). Este texto proporciona opiniones críticas e informativas sobre las funciones de diferentes elementos en biología.

K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber y S. Iwata, "Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center", *Science*, 2004, **303**, 1831. Este artículo describe la compleja estructura del catalizador que coloca O_2 en nuestra atmósfera.

H.B. Cray. B.G. Malmström y R.J.P. Williams, "Copper coordination in blue proteins". *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2000, **5**, 551. Un artículo definitivo sobre la naturaleza y propiedades de los centros azules de cobre.

P.J. Kiley y H. Beinert, "The role of Fe-S proteins in sensing and regulation in bacteria". *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2003, **6**, 182. Un extenso relato sobre cómo se utilizan las proteínas FeS para detectar Fe y O_2 y ligar sus actividades a la regulación celular.

S. Mann, *Biomineralizsation: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press (2001). Una guía claramente escrita acerca de la química biológica de "estado sólido".

Z. Cuo y P.J. Sadler, "Metals in medicine". *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 1512. Una encuesta sobre los principales usos de los compuestos inorgánicos en medicina.

J. Reedijk y E. Bouwman (eds.), *Bioinorganic catalysis*, Marcel Dekker, Nueva York y Basel (1999).

M.D. Archer y J. Barber (eds.), *Molecular to global photosynthesis*, Imperial College Press (2004).

EJERCICIOS

26.1 Las proteínas que unen al calcio pueden estudiarse si se usan iones lantanoide (Ln^{3+}). Compare y contraste las preferencias de coordinación de los dos tipos de ion metálico y sugiera técnicas en las que serían útiles los iones lantanoide.

26.2 En las enzimas de zinc, el "espectroscópicamente silencioso" Zn(II) puede reemplazarse usualmente por el Co(II) con una gran retención de actividad. Explique cómo puede aprovecharse esta sustitución para obtener información estructural y mecánica.

26.3 Compare y contraste las actividades catalíticas ácido–base del Zn(II), Fe(III) y Mg(II).

26.4 La estructura del cluster P en la nitrogenasa difiere significativamente entre sus estados oxidado y reducido. Haga comentarios sobre esta observación a la luz de propuestas de que funciona en transferencias electrónicas de largo alcance.

26.5 Los microorganismos pueden sintetizar el grupo acetilo (CH_3CO—) por combinación directa de grupos metilo con CO. Haga algunas predicciones referentes a los metales involucrados.

PROBLEMAS

26.1 Aparte de la transferencia directa del átomo de O (figura 26.41), otro mecanismo propuesto para las enzimas de Mo es la transferencia indirecta del átomo de O, conocido también como *transferencia acoplada electrón–protón*. En este mecanismo, como se muestra en la figura 26.56 para la sulfito oxidasa, el átomo de O que se transfiere se origina a partir de una molécula de agua no coordinada. Proponga una forma de distinguir entre los mecanismos de transferencia del átomo de O directos e indirectos.

26.2 Una muestra de ferredoxina de cloroplastos da los espectros de Mössbauer medidos a 77 K que se muestran en la figura 26.57. Interprete los datos.

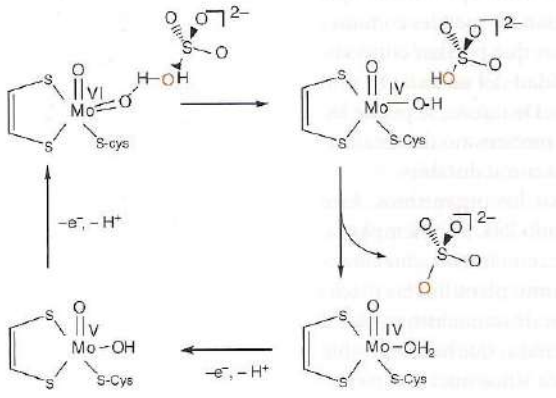


Figura 26.56

26.3 Comente la afirmación de que la estructura de la nitrogenasa no ha aclarado cuál es su mecanismo de acción y explique cómo esta visión podría ser válida para enzimas para las que se conoce una estructura.

26.4 "En enzimas Mo, la unión entre un anión oxo terminal y el Mo(VI) se escribe usualmente como una unión doble, aunque sería más correcto asignarle una unión triple." Explique esta afirmación, sugiera cómo un ligante oxo terminal influye en la reactividad de otras posiciones de coordinación del átomo de Mo y detalle cómo un ligante sulfuro terminal (como sucede en la xantina oxidasa) alteraría las propiedades del sitio activo.

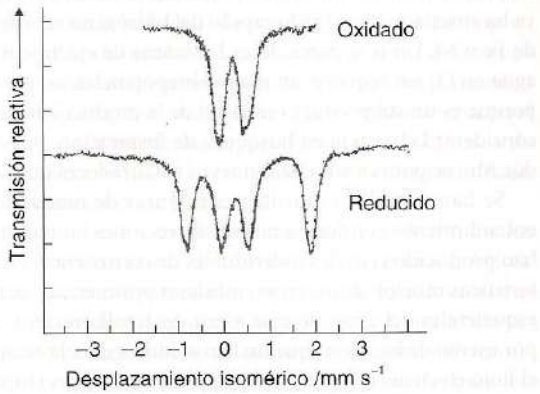


Figura 26.57

Apéndice 1:

Selección de radios iónicos (en picómetros, pm)

A continuación se presentan los radios iónicos para los estados de oxidación y geometrías de coordinación más comunes. El número de coordinación se encuentra entre paréntesis. Todas las especies de los elementos del bloque *d* son de bajo espín, a menos que tengan la marca de #, en cuyo caso el valor que se cita es el de alto espín. La mayoría de los datos han sido tomados de R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751, donde se pueden encontrar valores para otras geometrías de coordinación. Los datos que no se han tomado de la referencia anterior están marcados con * y corresponden a los radios iónicos de Pauling.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li^{+} 73 (4) 90 (6) 106 (8)	Be^{2+} 41 (4) 59 (6)											B^{3+} 25 (4) 41 (6)	C^{4+} 29 (4) 30 (6)	N^{3-} 132 (4) Ne^{3+} 30 (6)	O^{2-} 124 (4) 126 (6) 128 (8)	F^{-} 117 (4) 116 (6)	Ne^{+} 112*
Na^{+} 113 (4) 116 (6) 132 (8)	Mg^{2+} 71 (4) 86 (6) 103 (8)											Al^{3+} 53 (4) 68 (6)	Si^{4+} 40 (4) 54 (6)	p^{5+} 31 (4) 52 (6) p^{3+} 58 (6)	S^{2-} 170 (6) S^{6+} 26 (4) 43 (6) 43 (6) S^{4+} 51 (6)	Cl^{-} 167 (6) Cl^{7+} 22 (4) 41 (6) 41 (6)	Ar^{+} 154*
K^{-} 151 (4) 152 (6) 165 (8)	Ca^{2+} 114 (6) 126 (8)	Sc^{3+} 89 (6) 101 (8)	Ti^{4+} 56 (4) 75 (6) 88 (8) Ti^{3+} 81 (6) Ti^{2+} 100 (6)	V^{5+} 50 (4) 68 (6) V^{4+} 72 (6) 86 (8) V^{3+} 78 (6) V^{2+} 93 (6)	Cr^{6+} 40 (4) 58 (6) Cr^{5+} 63 (6) Cr^{4+} 55 (4) 69 (6) Cr^{3+} 76 (6) Cr^{2+} 87 (6)	Mn^{7+} 39 (4) 60 (6) Mn^{6+} 40 (4) Mn^{6+} 60 (4) 75 (6) Mn^{4+} 53 (4) 67 (6) Mn^{3+} 72 (6) Mn^{2+} 81 (6) 110 (8)	Fe^{6+} 39 (4) Fe^{4+} 73 (6) Fe^{4+} 63 (4)# 69 (6) 92 (8)# Fe^{2+} 77 (4)# 75 (6) 106 (8)	Co^{4+} 54 (4) 67 (6)# Co^{3+} 69 (6) Co^{3+} 72 (4)# 79 (6) 104 (8)	Ni^{4+} 62 (6) Ni^{3+} 70 (6) Ni^{3+} 69 (4) 83 (8)	Cu^{3+} 86 (6) Cu^{2+} 71 (4) 87 (6) Cu^{2+} 74 (4) 91 (6)	Zn^{2+} 75 (4) 88 (6) 104 (8)	Ga^{3+} 61 (4) 76 (6)	Ge^{4+} 53 (4) 76 (6) Ge^{2+} 87 (6)	As^{5+} 48 (4) 60 (6) As^{3+} 72 (6)	Se^{6+} 42 (4) 56 (6) Se^{4+} 64 (6)	Br^{-} 182 (6) Br^{7+} 53 (6)	Kr^{+} 169*
Rb^{+} 166 (6) 175 (8)	Sr^{2+} 132 (6) 140 (8)	Y^{3+} 104 (6) 116 (8)	Zr^{4+} 73 (4) 86 (6) 89 (8)	Nb^{5+} 62 (4) 83 (6) 88 (8) Nb^{5+} 82 (6) 93 (8) Nb^{3+} 86 (6)	Mo^{6+} 55 (4) 73 (6) Mo^{5+} 60 (4) 75 (6) Mo^{4+} 79 (6) Mo^{3+} 83 (6)	Tc^{7+} 51 (4) 70 (6) Tc^{5+} 74 (6) Tc^{4+} 90 (6) 102 (8)	Ru^{8+} 50 (4) Ru^{7+} 52 (4) Ru^{5+} 71 (6) Ru^{4+} 74 (6) Ru^{3+} 82 (6)	Rh^{5+} 69 (6) Rh^{4+} 74 (6) Rh^{3+} 81 (6)	Pd^{4+} 76 (6) Pd^{3+} 90 (6) Pd^{2+} 78 (4) 100 (6) Pd^{2+} 73 (2)	Ag^{3+} 81 (4) 89 (6) Ag^{2+} 93 (4) 108 (6) Ag^{+} 81 (2) 114 (4) 129 (6)	Cd^{2+} 92 (4) 109 (6) 124 (8)	In^{3+} 76 (4) 94 (6) 106 (8)	Sn^{4+} 69 (4) 83 (6) 95 (8)	Sb^{5+} 74 (6) Sb^{3+} 90 (6)	Te^{6+} 57 (4) 60 (6) Te^{4+} 81 (4) 111 (6)	I^{-} 206 (6) I^{7+} 56 (4) 67 (6)	Xe^{+} 190* Xe^{8+} 54 (4) 62 (6)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Cs^{+} 181 (6) 188 (8)	Ba^{2+} 149 (6) 156 (8)	La^{3+} 117 (6) 130 (8)	Hf^{4+} 72 (4) 90 (6) 97 (8)	Ta^{5+} 78 (6) 88 (8)	W^{6+} 56 (4) 74 (6)	Re^{7+} 52 (4) 67 (6)	Os^{8+} 53 (4)	Ir^{5+} 71 (6)	Pt^{5+} 71 (6)	Au^{5+} 71 (6)	Hg^{2+} 110 (4) 116 (6) 128 (8)	Tl^{3+} 89 (4) 103 (6) 112 (8)	Pb^{4+} 79 (4) 92 (6) 108 (8)	Bi^{5+} 90 (6)	Po^{6+} 81 (6)	At^{+} 76 (6)	
				Ta^{4+} 82 (6)	W^{5+} 76 (6)	Re^{6+} 69 (6)	Os^{7+} 67 (6)	Ir^{4+} 77 (6)	Pt^{4+} 77 (6)	Au^{3+} 82 (4) 99 (6)	Hg^{+} 133 (6)	Tl^{+} 164 (6) 173 (8)	Pb^{2+} 133 (6) 143 (8)	Bi^{3+} 117 (6) 131 (8)	Po^{4+} 108 (6) 122 (8)		
				Ta^{3+} 86 (6)	W^{4+} 80 (6)	Re^{5+} 72 (6)	Os^{6+} 69 (6)	Ir^{3+} 82 (6)	Pt^{2+} 74 (6) 94 (6)	Au^{+} 151 (6)							
						Re^{4+} 77 (6)	Os^{5+} 72 (6)										
							Os^{4+} 77 (6)										
Fr^{+} 196 (6)	Ra^{2+} 162 (8)																

Lantanoides

Ce^{4+} 101 (6) 111 (8)	Pr^{4+} 99 (6) 110 (8)	Nd^{3+} 112 (6) 125 (8)	Pm^{3+} 111 (6) 123 (8)	Sm^{3+} 110 (6) 122 (8)	Eu^{3+} 109 (6) 121 (8)	Gd^{3+} 108 (6) 119 (8)	Tb^{4+} 90 (6) 102 (8)	Dy^{3+} 106 (6) 117 (8)	Ho^{3+} 104 (6) 116 (8)	Er^{3+} 103 (6) 114 (8)	Tm^{3+} 102 (6) 113 (8)	Yb^{3+} 101 (6) 113 (8)	Lu^{3+} 100 (6) 112 (8)				
Ce^{3+} 115 (6) 128 (8)	Pr^{3+} 113 (6) 127 (8)	Nd^{2+} 143 (8)		Sm^{2+} 141 (8)	Eu^{2+} 131 (6) 139 (8)		Tb^{3+} 106 (6) 118 (8)	Dy^{2+} 121 (6) 133 (8)			Tm^{2+} 117 (6) 123 (8)	Yb^{2+} 116 (6) 128 (8)					

Actinoides

Th^{4+} 108 (6) 119 (8)	Pa^{5+} 92 (6) 109 (8)	U^{6+} 66 (4) 87 (6) 100 (8)	Np^{7+} 85 (6)	Pu^{6+} 85 (6)	Am^{6+} 99 (6) 109 (8)	Cm^{4+} 99 (6) 109 (8)	Bk^{4+} 97 (6) 107 (8)	Cl^{4+} 96 (6) 106 (8)	Es	Fm	Md	No^{2+} 124 (6)	Lr				
	Pa^{4+} 104 (6) 118 (8)	U^{5+} 90 (6)	Np^{6+} 86 (6)	Pu^{5+} 88 (6)	Am^{5+} 112 (6) 123 (8)	Cm^{3+} 111 (6)	Bk^{3+} 110 (6)	Cl^{3+} 109 (6)									
	Pa^{3+} 118 (6)	U^{4+} 103 (6) 114 (8)	Np^{5+} 89 (6)	Pu^{4+} 100 (6) 110 (8)	Am^{4+} 140 (8)												
		U^{3+} 117 (6)	Np^{4+} 101 (4) 112 (6)	Pu^{3+} 114 (6)													
			Np^{3+} 115 (6)														
			Np^{2+} 124 (6)														

Apéndice 2:
Propiedades electrónicas de los elementos

Las configuraciones de estado basal de los átomos se determinan experimentalmente mediante mediciones espectroscópicas y magnéticas. Los resultados de estas determinaciones se enumeran a continuación. Estos valores pueden racionalizarse en términos del principio de construcción progresiva, según el cual los electrones se adicionan a los orbitales disponibles en un orden específico establecido por el principio de exclusión de Pauli. Hay algunas variaciones en el orden para los elementos de los bloques *d* y *f*, que obedecen a los efectos de la interacción electrón-electrón. La configuración de capa cerrada $1s^2$ característica del helio se designa como [He] y se hace lo mismo con las configuraciones de los otros gases nobles. Las configuraciones electrónicas del estado basal y los símbolos de los términos que se dan a continuación se han tomado de S. Fraga, J. Karwowski y K.M.S. Saxena, *Handbook of atomic data*, Elsevier, Ámsterdam, 1976.

Las tres primeras energías de ionización de un elemento E son las energías requeridas para los procesos:

$$I_1 : \quad E(g) \rightarrow E^+(g) + e^-(g)$$
$$I_2 : \quad E^+(g) \rightarrow E^{2+}(g) + e^-(g)$$
$$I_3 : \quad E^{2+}(g) \rightarrow E^{3+}(g) + e^-(g)$$

La afinidad electrónica E_{ae} es la energía *liberada* cuando un electrón se une a un átomo en fase gaseosa:

$$E_{ea} : \quad E(g) + e^-(g) \rightarrow E^-(g)$$

Los valores que aquí se proporcionan se han tomado de diversas fuentes, en especial de C.E. Moore, *Atomic energy levels*, NBS circular 467, Washington (1970), y W.C. Martin, L. Hagan, J. Reader y J. Sugar, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1974, **3**, 771. Los valores para los actinoides se tomaron de J.J. Katz, G.T. Seaborg y L.R. Morss (eds.), *The chemistry of the actinide elements*, Chapman and Hall, Londres (1986). Las afinidades electrónicas son de H. Hotop y W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, **14**, 731.

Para las conversiones a kilojoules por mol y en centímetros recíprocos véanse las cubiertas interiores del libro.

Átomo		Energía de ionización/eV			Afinidad electrónica
		I_1	I_2	I_3	E_{ea}/eV
1 H	$1s^1$	13.60			+0.754
2 He	$1s^2$	24.59	54.51		−0.5
3 Li	[He]$2s^1$	5.320	75.63	122.4	+0.618
4 Be	[He]$2s^1$	9.321	18.21	153.85	≤0
5 B	[He]$2s^2 2p^1$	8.297	25.15	37.93	+0.277
6 C	[He]$2s^2 2p^2$	11.257	24.38	47.88	+1.263
7 N	[He]$2s^2 2p^3$	14.53	29.60	47.44	−0.07
8 O	[He]$2s^2 2p^4$	13.62	35.11	54.93	+1.461
9 F	[He]$2s^2 2p^5$	17.42	34.97	62.70	+3.399
10 Ne	[He]$2s^2 2p^6$	21.56	40.96	63.45	−1.2
11 Na	[Ne]$3s^1$	5.138	47.28	71.63	+0.548
12 Mg	[Ne]$3s^2$	7.642	15.03	80.14	≤0
13 Al	[Ne]$3s^2 3p^1$	5.984	18.83	28.44	+0.441
14 Si	[Ne]$3s^2 3p^2$	8.151	16.34	33.49	+1.385

Átomo		Energía de ionización/eV			Afinidad electrónica
		I_1	I_2	I_3	E_{ea}/eV
15 P	[Ne]$3s^2 3p^3$	10.485	19.72	30.18	+0.747
16 S	[Ne]$3s^2 3p^4$	10.360	23.33	34.83	+2.077
17 Cl	[Ne]$3s^2 3p^5$	12.966	23.80	39.65	+3.617
18 Ar	[Ne]$3s^2 3p^6$	15.76	27.62	40.71	−1.0
19 K	[Ar]$4s^1$	4.340	31.62	45.71	+0.502
20 Ca	[Ar]$4s^2$	6.111	11.87	50.89	+0.02
21 Sc	[Ar]$3d^1 4s^2$	6.54	12.80	24.76	
22 Ti	[Ar]$3d^2 4s^2$	6.82	13.58	27.48	
23 V	[Ar]$3d^3 4s^2$	6.74	14.65	29.31	
24 Cr	[Ar]$3d^5 4s^1$	6.764	16.50	30.96	
25 Mn	[Ar]$3d^5 4s^2$	7.435	15.64	33.67	
26 Fe	[Ar]$3d^6 4s^2$	7.869	16.18	30.65	
27 Co	[Ar]$3d^7 4s^2$	7.876	17.06	33.50	
28 Ni	[Ar]$3d^8 4s^2$	7.635	18.17	35.16	

Átomo		Energía de ionización/eV			Afinidad electrónica
		I_1	I_2	I_3	E_{ea}/eV
29 Cu	[Ar]$3d^{10}4s^1$	7.725	20.29	36.84	
30 Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$	9.393	17.96	39.72	
31 Ga	[Ar]$3d^{10}4s^24p^1$	5.998	20.51	30.71	+0.30
32 Ge	[Ar]$3d^{10}4s^24p^2$	7.898	15.93	34.22	+1.2
33 As	[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$	9.814	18.63	28.34	+0.81
34 Se	[Ar]$3d^{10}4s^24p^4$	9.751	21.18	30.82	+2.021
35 Br	[Ar]$3d^{10}4s^24p^5$	11.814	21.80	36.27	+3.365
36 Kr	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$	13.998	24.35	36.95	−1.0
37 Rb	[Kr]$5s^1$	4.177	27.28	40.42	+0.486
38 Sr	[Kr]$5s^2$	5.695	11.03	43.63	−0.8
39 Y	[Kr]$4d^15s^2$	6.38	12.24	20.52	
40 Zr	[Kr]$4d^15s^2$	6.84	13.13	22.99	
41 Nb	[Kr]$4d^45s^1$	6.88	14.32	25.04	
42 Mo	[Kr]$4d^55s^1$	7.099	16.15	27.16	
43 Tc	[Kr]$4d^55s^2$	7.28	15.25	29.54	
44 Ru	[Kr]$4d^75s^1$	7.37	16.76	28.47	
45 Rh	[Kr]$4d^85s^1$	7.46	18.07	31.06	
46 Pd	[Kr]$4d^{10}$	8.34	19.43	32.92	
47 Ag	[Kr]$4d^{10}5s^1$	7.576	21.48	34.83	
48 Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$	8.992	16.90	37.47	
49 In	[Kr]$4d^{10}5s^25p^1$	5.786	18.87	28.02	+0.3
50 Sn	[Kr]$4d^{10}5s^25p^2$	7.344	14.63	30.50	+1.2
51 Sb	[Kr]$4d^{10}5s^25p^3$	8.640	18.59	25.32	+1.07
52 Te	[Kr]$4d^{10}5s^25p^4$	9.008	18.60	27.96	+1.971
53 I	[Kr]$4d^{10}5s^25p^5$	10.45	19.13	33.16	+3.059
54 Xe	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$	12.130	21.20	32.10	−0.8
55 Cs	[Xe]$6s^1$	3.894	25.08	35.24	
56 Ba	[Xe]$6s^2$	5.211	10.00	37.51	
57 La	[Xe]$5d^16s^2$	5.577	11.06	19.17	
58 Ce	[Xe]$4f^15d^16s^2$	5.466	10.85	20.20	
59 Pt	[Xe]$4f^36s^2$	5.421	10.55	21.62	
60 Nd	[Xe]$4f^46s^2$	5.489	10.73	20.07	
61 Pm	[Xe]$4f^56s^2$	5.554	10.90	22.28	
62 Sm	[Xe]$4f^66s^2$	5.631	11.07	23.42	
63 Eu	[Xe]$4f^76s^2$	5.666	11.24	24.91	
64 Gd	[Xe]$4f^75d^16s^2$	6.140	12.09	20.62	
65 Tb	[Xe]$4f^96s^2$	5.851	11.52	21.91	
66 Dy	[Xe]$4f^{10}6s^2$	5.927	11.67	22.80	
67 Ho	[Xe]$4f^{11}6s^2$	6.018	11.80	22.84	
68 Er	[Xe]$4f^{12}6s^2$	6.101	11.93	22.74	
69 Tm	[Xe]$4f^{13}6s^2$	6.184	12.05	23.68	
70 Yb	[Xe]$4f^{14}6s^2$	6.254	12.19	25.03	
71 Lu	[Xe]$4f^{14}5d^16s^2$	5.425	13.89	20.96	
72 Hf	[Xe]$4f^{14}5d^26s^2$	6.65	14.92	23.32	
73 Ta	[Xe]$4f^{14}5d^36s^2$	7.89	15.55	21.76	
74 W	[Xe]$4f^{14}5d^46s^2$	7.89	17.62	23.84	
75 Re	[Xe]$4f^{14}5d^56s^2$	7.88	13.06	26.01	
76 Os	[Xe]$4f^{14}5d^66s^2$	8.71	16.58	24.87	
77 Ir	[Xe]$4f^{14}5d^76s^2$	9.12	17.41	26.95	
78 Pt	[Xe]$4f^{14}5d^96s^1$	9.02	18.56	29.02	
79 Au	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^1$	9.22	20.52	30.05	
80 Hg	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^2$	10.44	18.76	34.20	
81 Tl	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	6.107	20.43	29.83	
82 Pb	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	7.415	15.03	31.94	
83 Bi	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	7.289	16.69	25.56	
84 Po	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	8.42	18.66	27.98	
85 At	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	9.64	16.58	30.06	
86 Rn	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	10.75			
87 Fr	[Rn]$7s^1$	4.15	21.76	32.13	
88 Ra	[Rn]$7s^2$	5.278	10.15	34.20	
89 Ac	[Rn]$6d^17s^2$	5.17	11.87	19.69	
90 Th	[Rn]$6d^27s^2$	6.08	11.89	20.50	
91 Pa	[Rn]$5f^26d^17s^2$	5.89	11.7	18.8	
92 U	[Rn]$5f^36d^17s^2$	6.19	14.9	19.1	
93 Np	[Rn]$5f^46d^17s^2$	6.27	11.7	19.4	
94 Pu	[Rn]$5f^67s^2$	6.06	11.7	21.8	
95 Am	[Rn]$5f^77s^2$	5.99	12.0	22.4	
96 Cm	[Rn]$5f^76d^17s^2$	6.02	12.4	21.2	
97 Bk	[Rn]$5f^97s^2$	6.23	12.3	22.3	
98 Cf	[Rn]$5f^{10}7s^2$	6.30	12.5	23.6	
99 Es	[Rn]$5f^{11}7s^2$	6.42	12.6	24.1	
100 Fm	[Rn]$5f^{12}7s^2$	6.50	12.7	24.4	
101 Md	[Rn]$5f^{13}7s^2$	6.58	12.8	25.4	
102 No	[Rn]$5f^{14}7s^2$	6.65	13.0	27.0	
103 Lr	[Rn]$5f^{14}6d^17s^2$	4.6	14.8	23.0	

Apéndice 3:
Potenciales estándar

Los potenciales estándar dados aquí se expresan en forma de diagramas de Latimer (sección 5.10) y se han ordenado según los bloques de la tabla periódica en *s*, *p*, *d* y *f*. Los datos y las especies que se encuentran entre paréntesis son inciertos. La mayoría de los datos se tomaron de A.J. Bard, R. Parsons y J. Jordan (eds.), *Standard potentials in aqueous solution*, Marcel Dekker, Nueva York (1985). Los datos de los actinoides son de L.R. Morss, *The chemistry of the actinide elements*, vol. 2 (eds J.J. Katz, G.T. Seaborg y L.R. Morss), Chapman and Hall, Londres (1986). El valor para el $[Ru(bipy)_3]^{3+/2+}$ es de B. Durham, J.L. Walsh, C.L. Carter y T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 860. Los potenciales para las especies de carbono y de algunos elementos del bloque *d* se tomaron de S.G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1. Si se desea más información acerca de los potenciales estándar de especies radicálicas inestables, se recomienda consultar D.M. Stanbury, *Adv. Inorg. Chem.*, 1989, **33**, 69. En ocasiones, los potenciales citados en la bibliografía son relativos al electrodo estándar de calomel (SCE) y se pueden convertir a la escala H^+/H_2 sumándoles 0.2412 V. En D.J.F. Ives y G.J. Janz, *Reference electrodes*, Academic Press, Nueva York (1961), puede encontrarse un estudio más detallado de otros electrodos de referencia.

Bloque *s* • Grupo 1

Solución ácida

+1		0
H^+	0	H_2
Li^+	−3.040	Li
Na^+	−2.714	Na
K^+	−2.936	K
Rb^+	−2.923	Rb
Cs^+	−3.026	Cs

Solución básica

+1		0
H_2O	−0.828	H_2

Bloque *s* • Grupo 2

Solución ácida

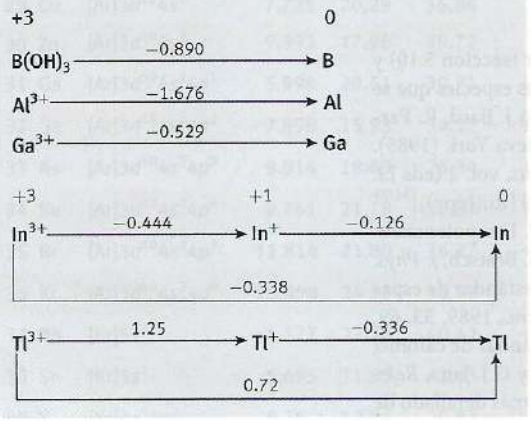
+2		0
Be^{2+}	−1.97	Be
Mg^{2+}	−2.356	Mg
Ca^{2+}	−2.87	Ca
Sr^{2+}	−2.90	Sr
Ba^{2+}	−2.91	Ba
Ra^{2+}	−2.916	Ra

Solución básica

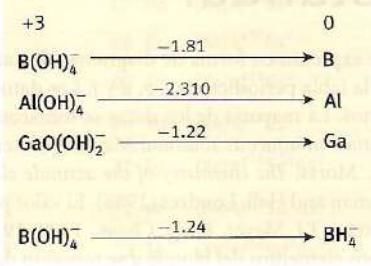
+2		0
$Mg(OH)_2$	−2.687	Mg

Bloque *p* • Grupo 13

Solución ácida

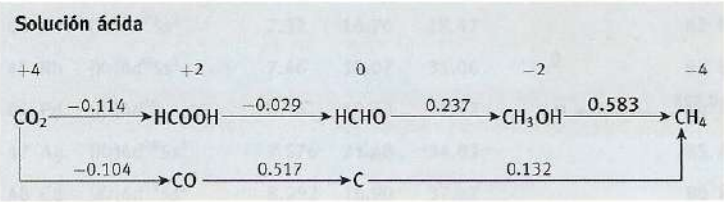


Solución básica

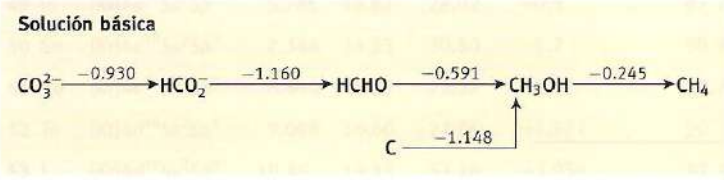


Bloque *p* • Grupo 14

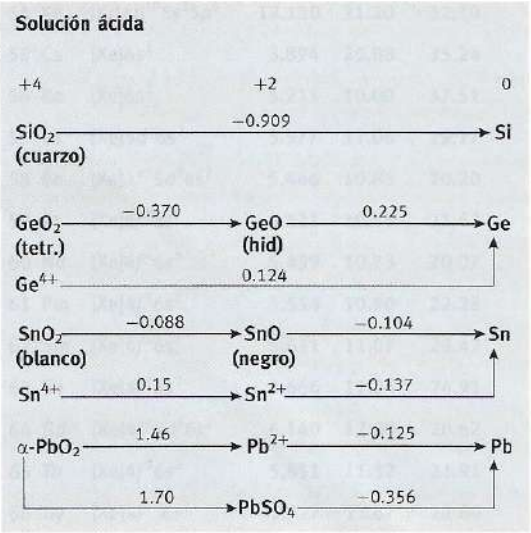
Solución ácida



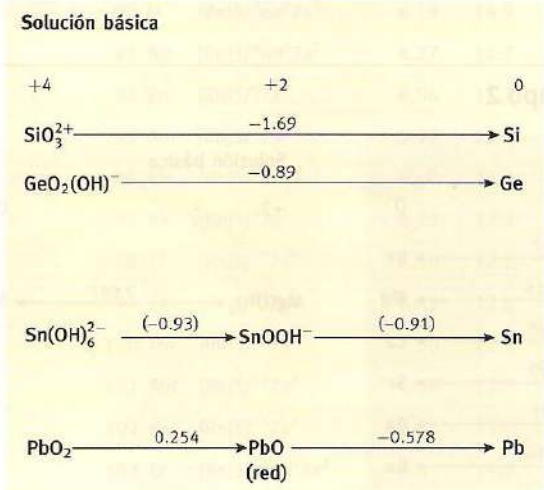
Solución básica



Solución ácida

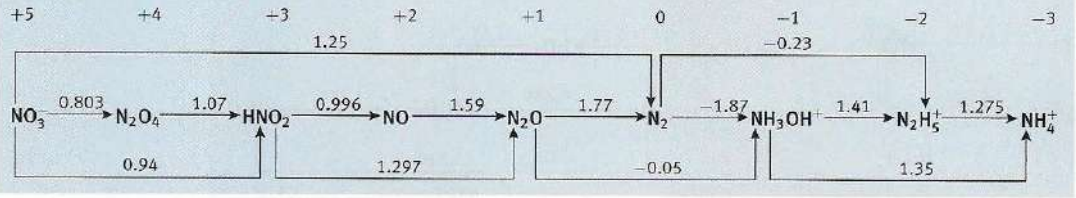


Solución básica

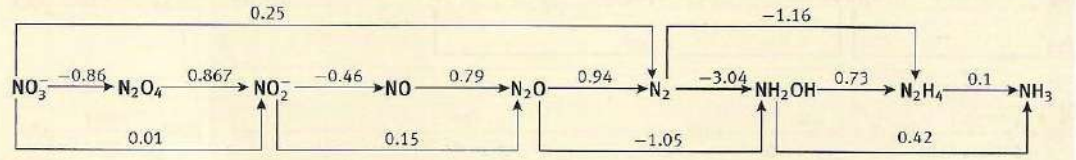


Bloque *p* • Grupo 15

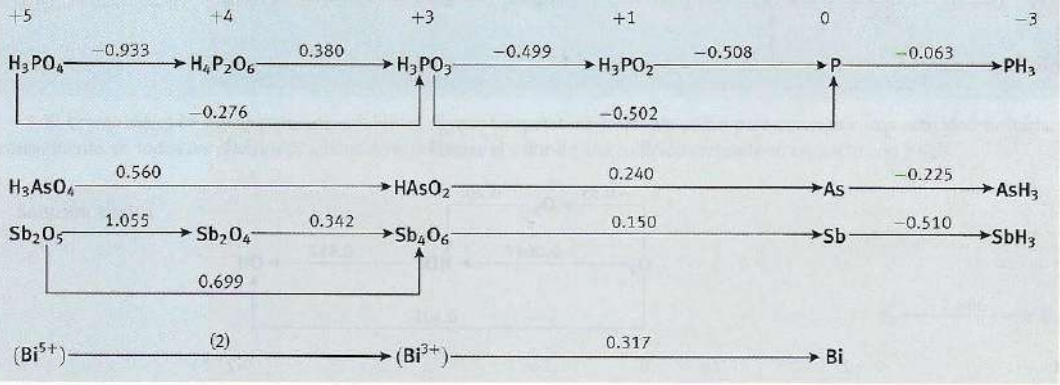
Solución ácida



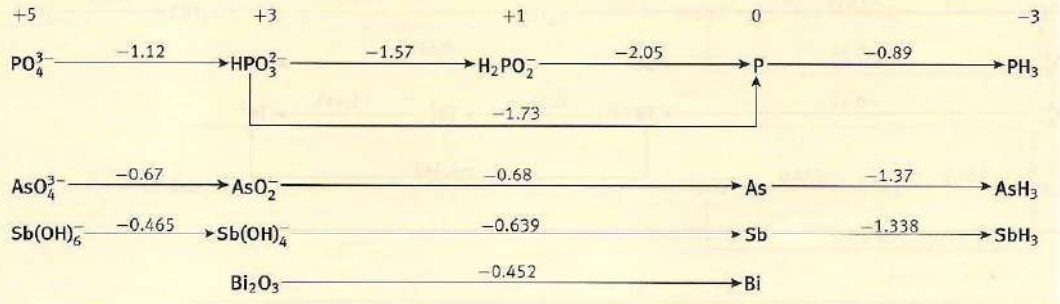
Solución básica



Solución ácida

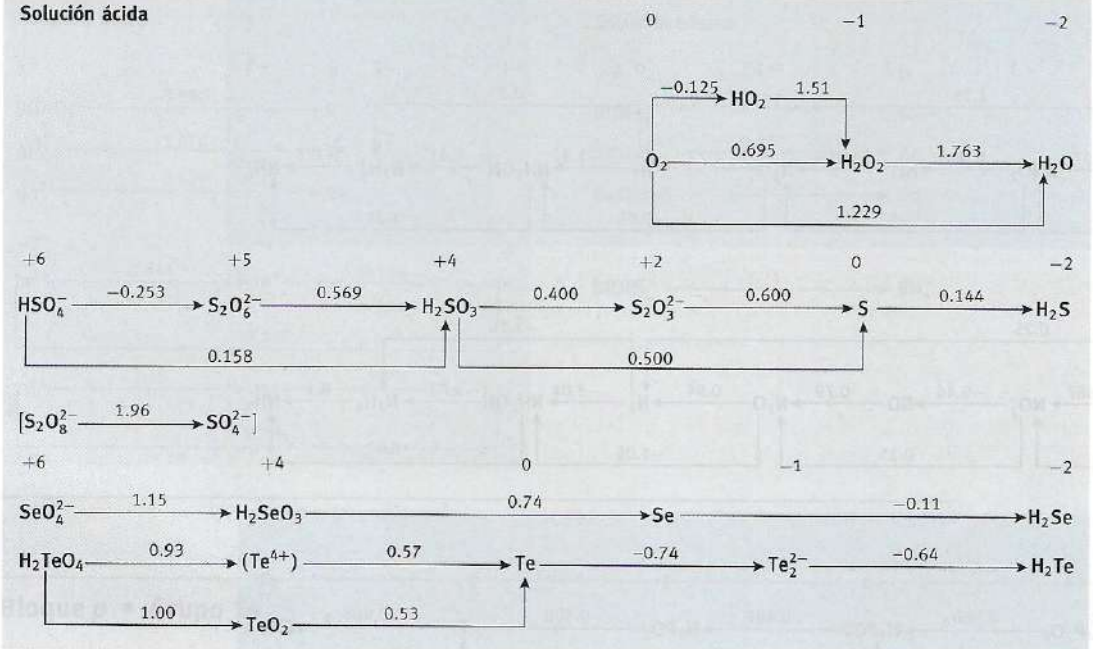


Solución básica

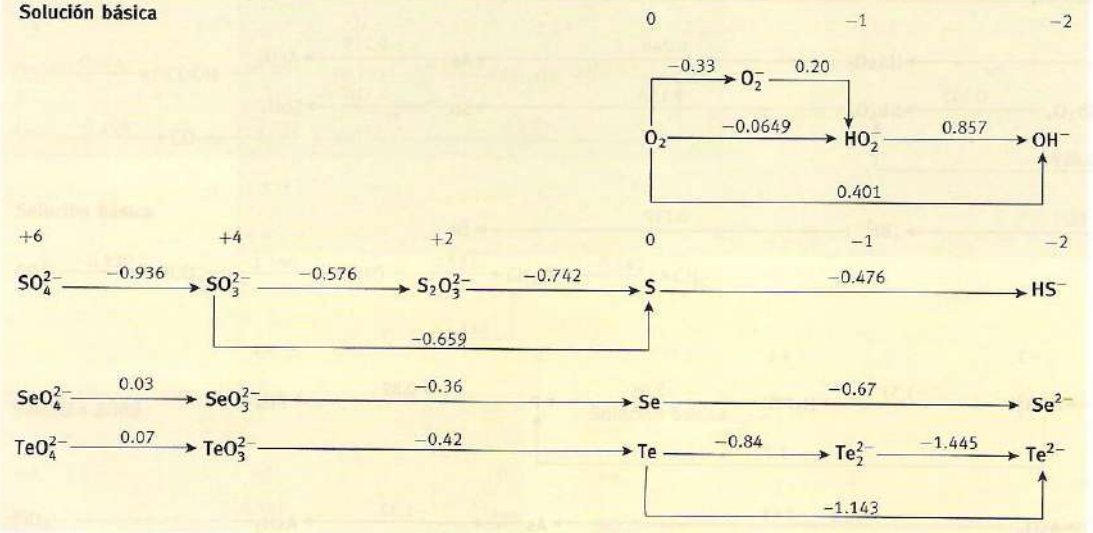


Bloque *p* • Grupo 16

Solución ácida

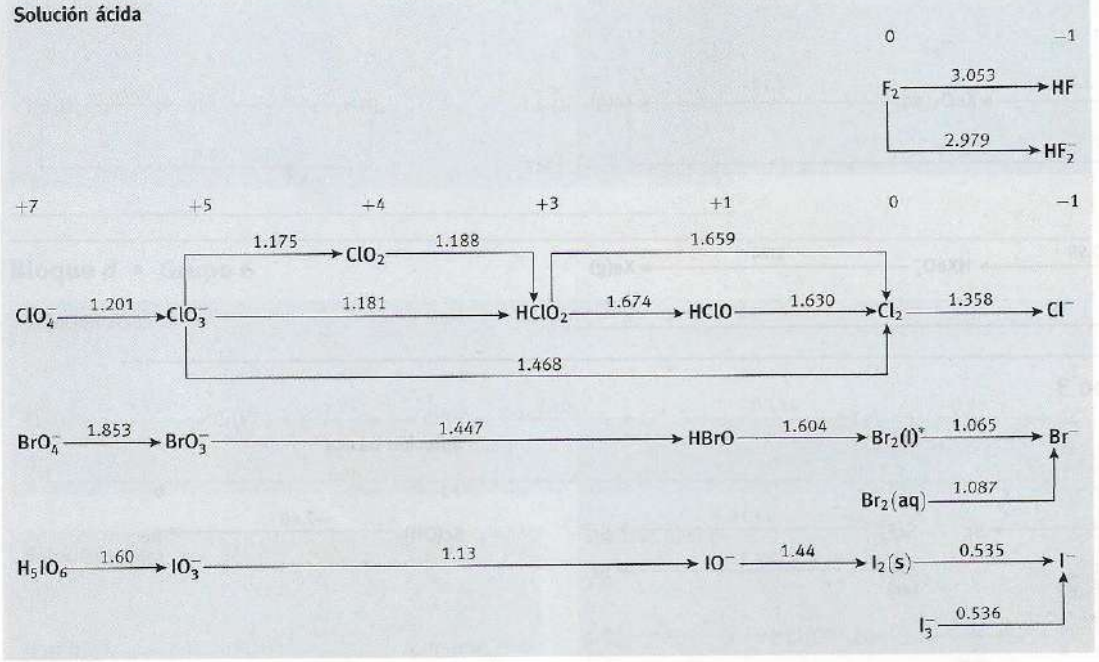


Solución básica



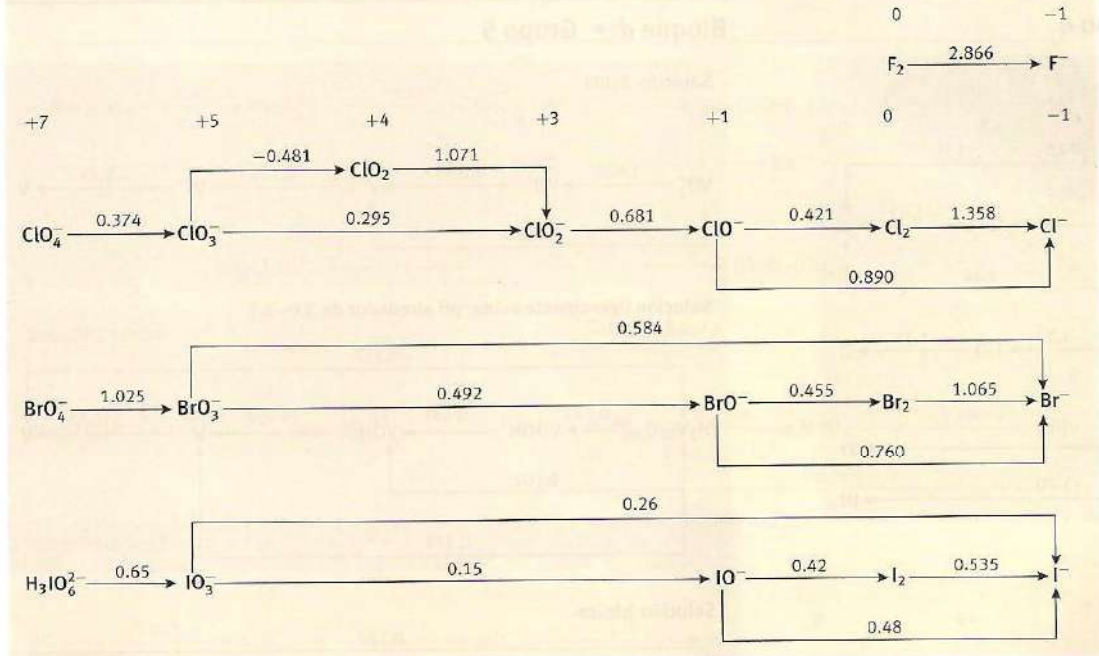
Bloque *p* • Grupo 17

Solución ácida



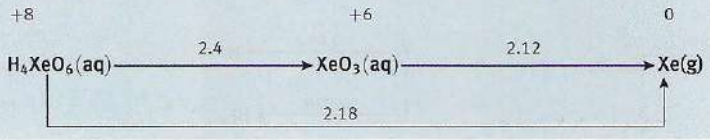
* El bromo no es lo suficientemente soluble en agua a temperatura ambiente como para conseguir una actividad unitaria; por consiguiente, en todos los cálculos prácticos debe utilizarse el valor de una solución saturada en contacto con $Br_2(l)$

Solución básica

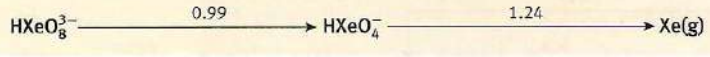


Bloque *p* • Grupo 18

Solución ácida

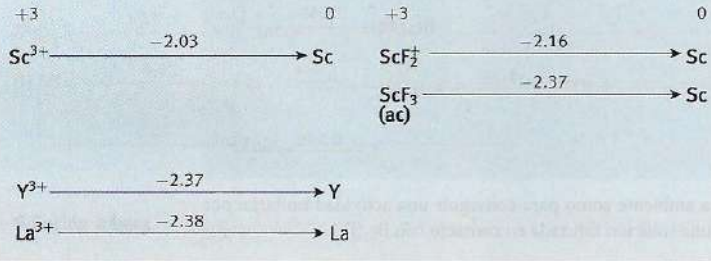


Solución básica

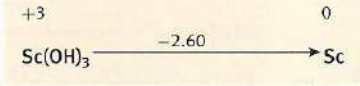


Bloque *d* • Grupo 3

Solución ácida

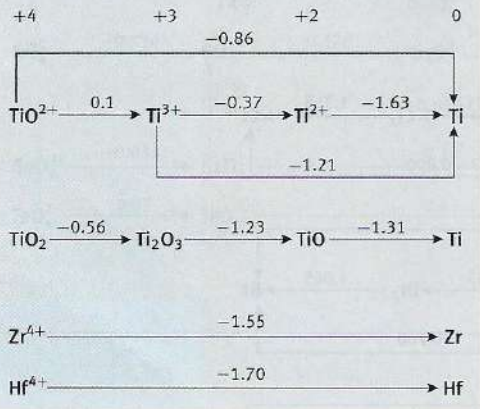


Solución básica

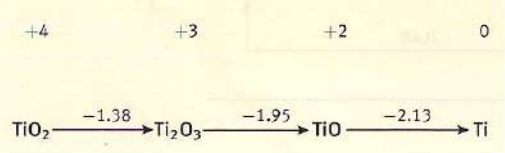


Bloque *d* • Grupo 4

Solución ácida

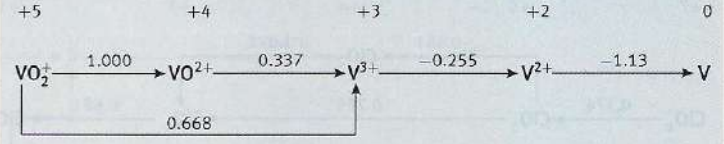


Solución básica

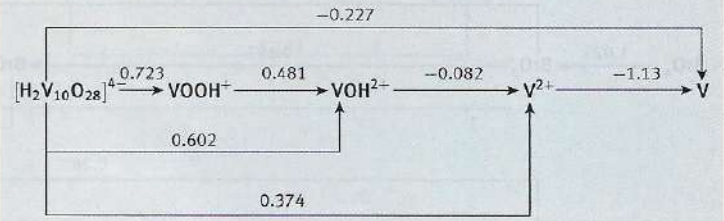


Bloque *d* • Grupo 5

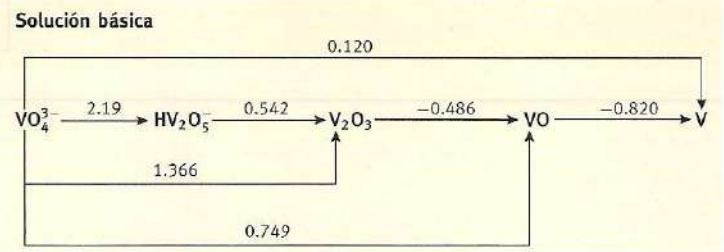
Solución ácida



Solución ligeramente ácida, pH alrededor de 3.0–3.5

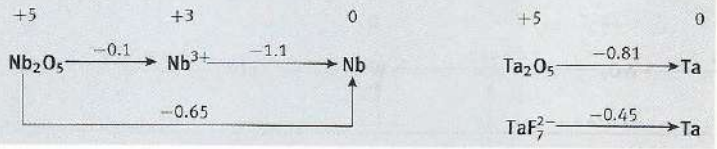


Solución básica



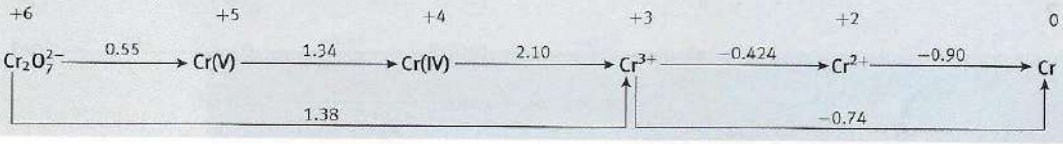
Bloque *d* • Grupo 5 (*continuación*)

Solución ácida

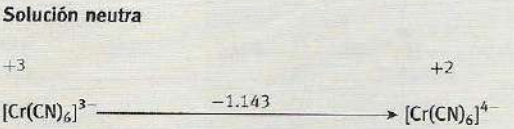


Bloque *d* • Grupo 6

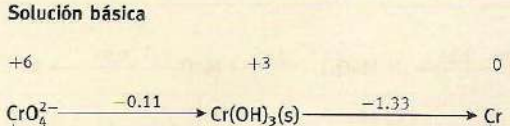
Solución ácida



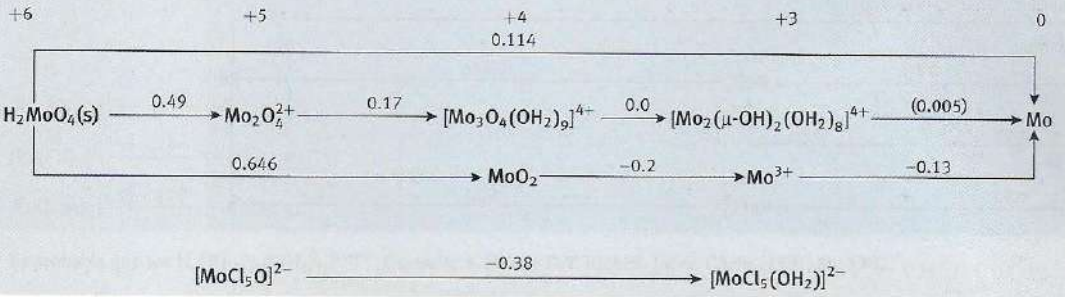
Solución neutra



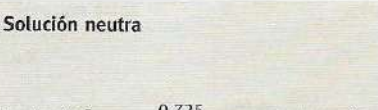
Solución básica



Solución ácida

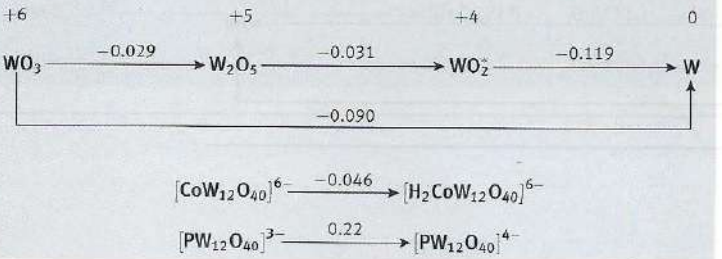


Solución neutra



Solución básica

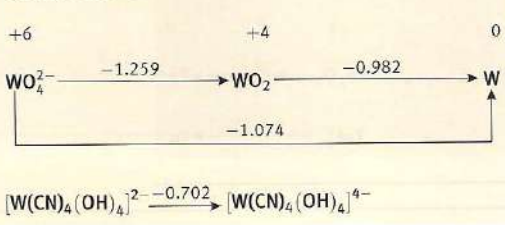
Solución ácida



Bloque *d* • Grupo 6 (continuación)

Solución neutra

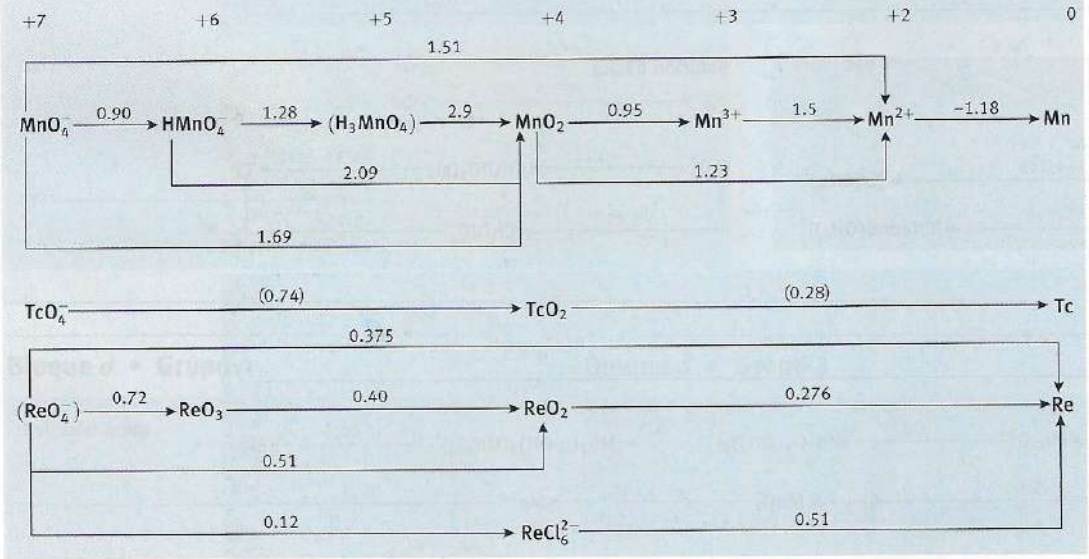
Solución básica



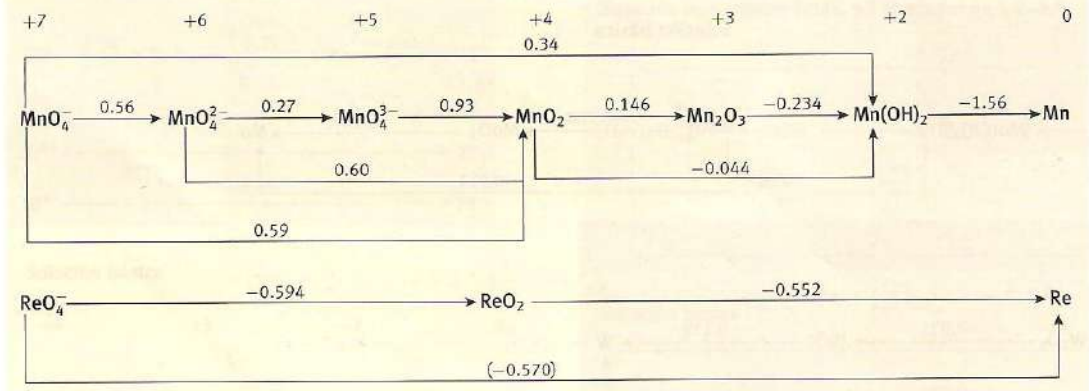
* Probablemente $[W_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}O)_3(OH_2)_9]^{4+}$. Consulte S.O. Gosh y E. S. Gould, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3662.

Bloque *d* • Grupo 7

Solución ácida

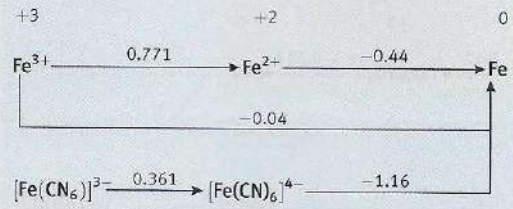


Solución básica

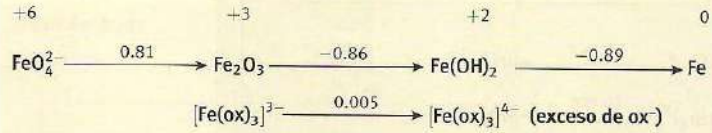


Bloque *d* • Grupo 8

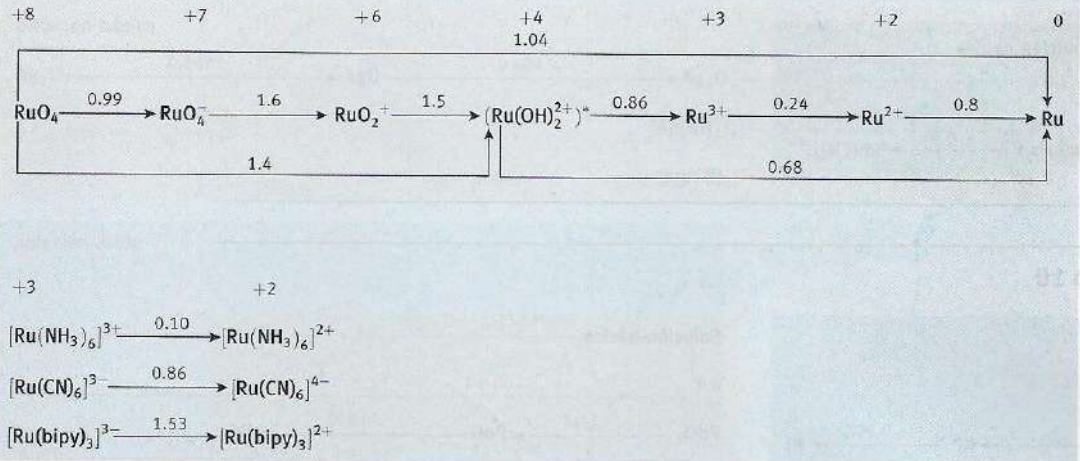
Solución ácida



Solución básica

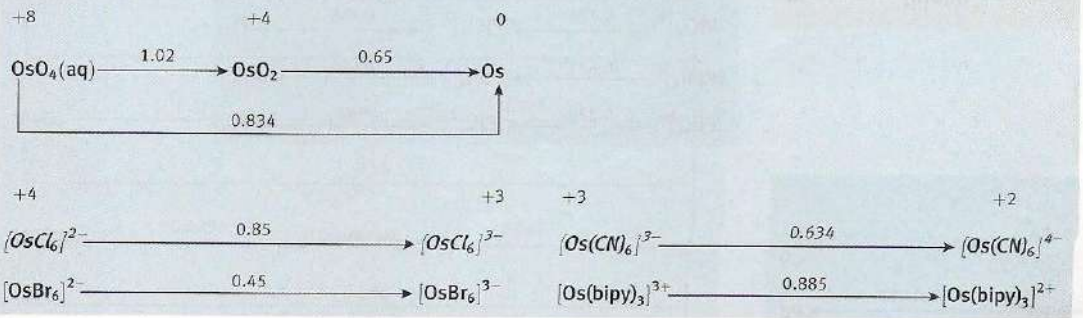


Solución ácida



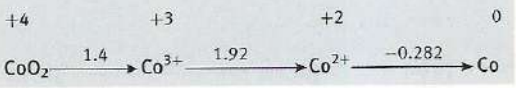
* Es probable que sea $H_n[R\mu_4O_6(OH_2)_{12}]^{(4+n)+}$. Consulte A. Patel y D.T. Richen, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3792.

Solución ácida

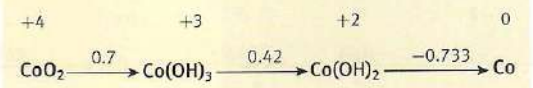


Bloque *d* • Grupo 9

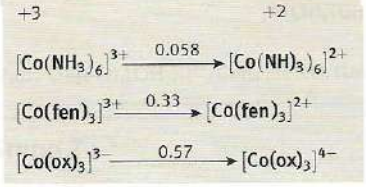
Solución ácida



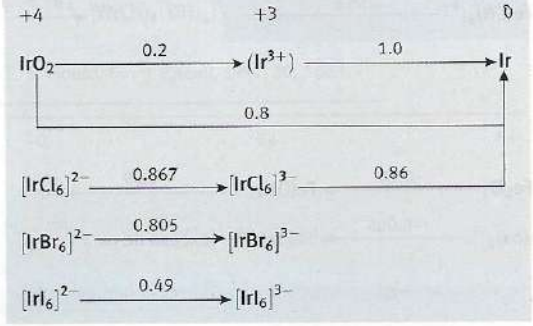
Solución básica



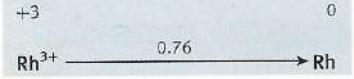
Solución neutra



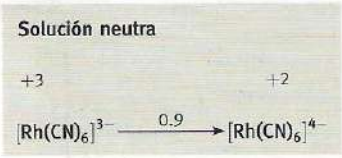
Solución ácida



Solución ácida

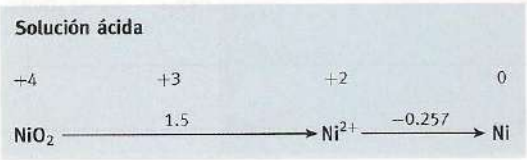


Solución neutra

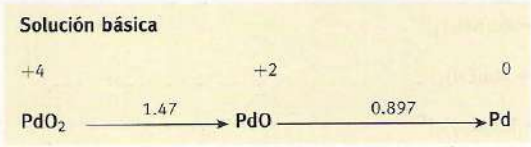


Bloque *d* • Grupo 10

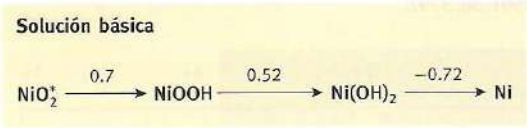
Solución ácida



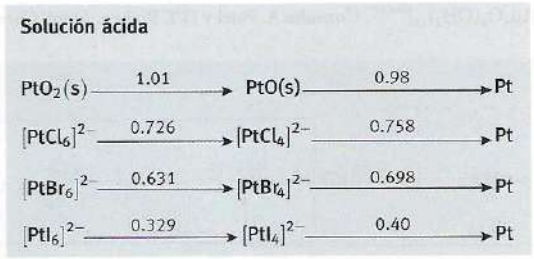
Solución básica



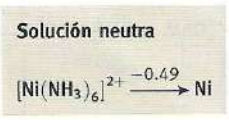
Solución básica



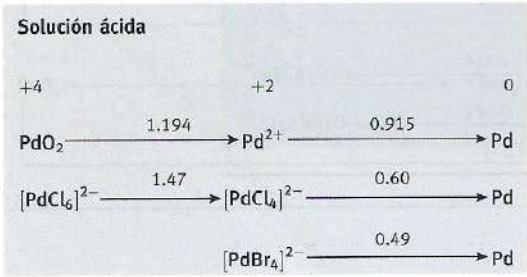
Solución ácida



Solución neutra

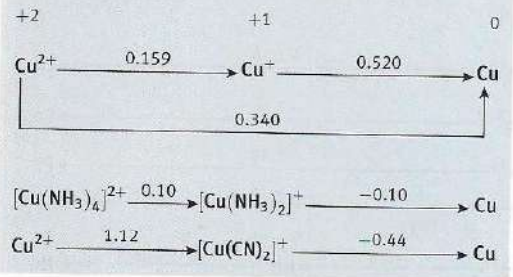


Solución ácida

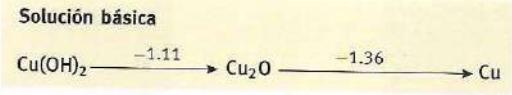


Bloque *d* • Grupo 11

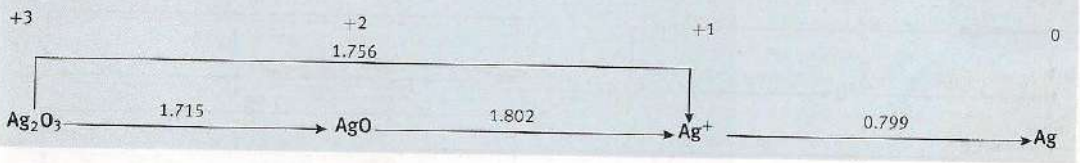
Solución ácida



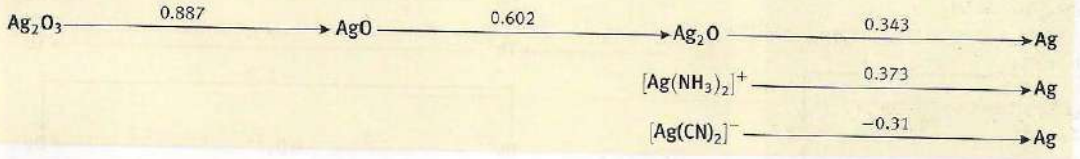
Solución básica



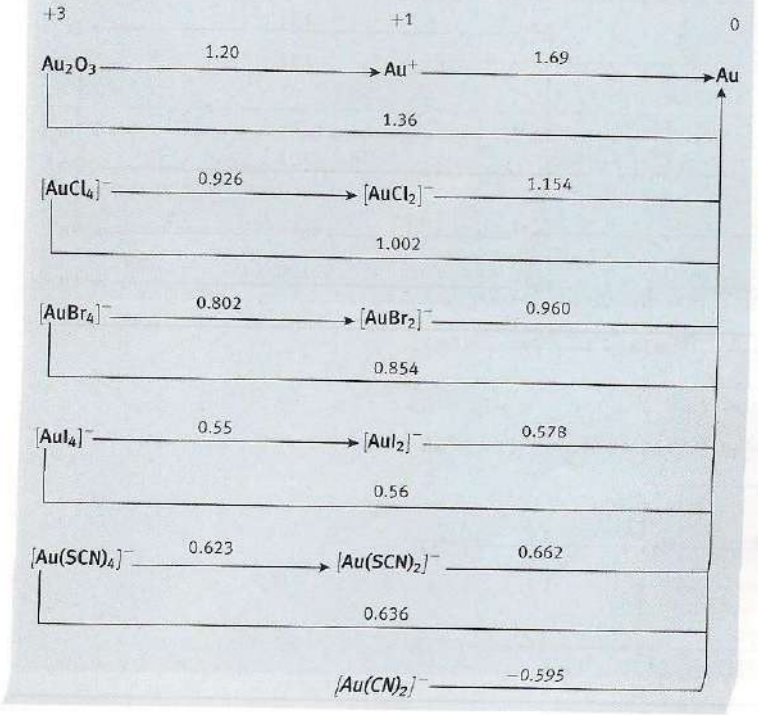
Solución ácida



Solución básica

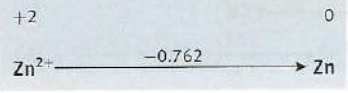


Solución ácida

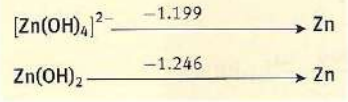


Bloque *d* • Grupo 12

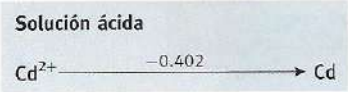
Solución ácida



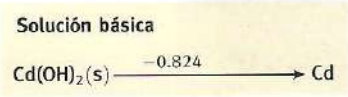
Solución básica



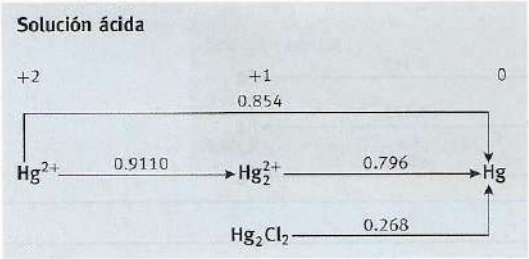
Solución ácida



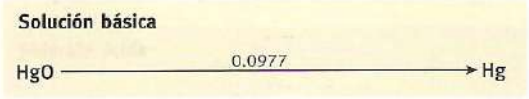
Solución básica



Solución ácida

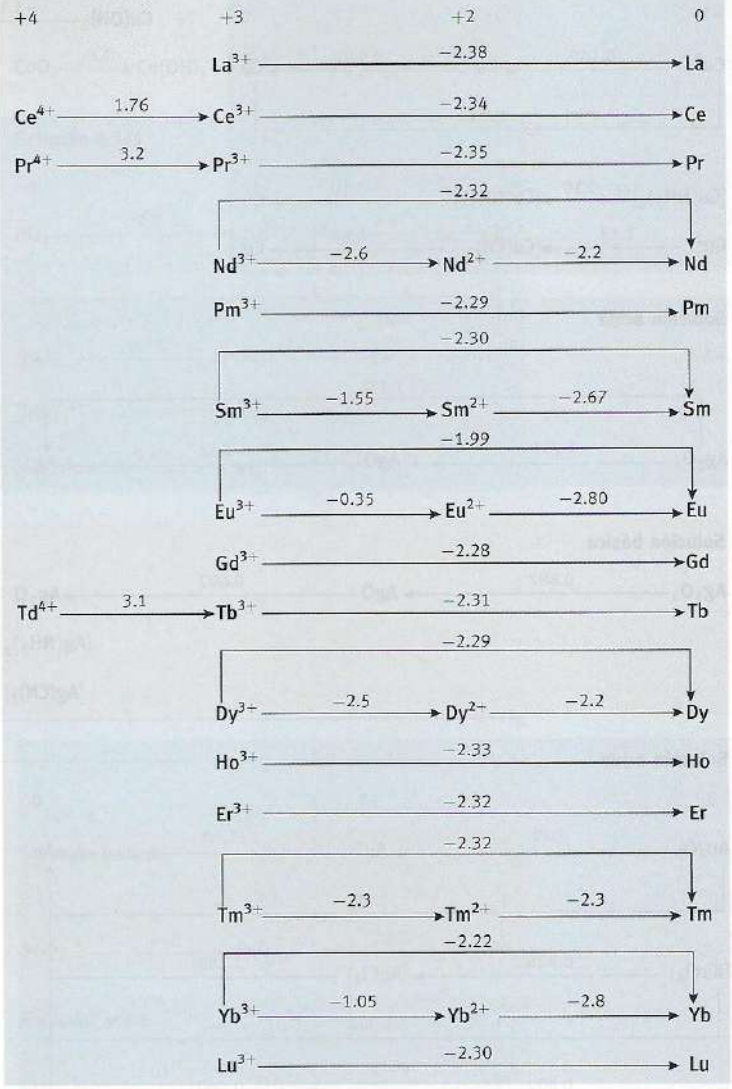


Solución básica



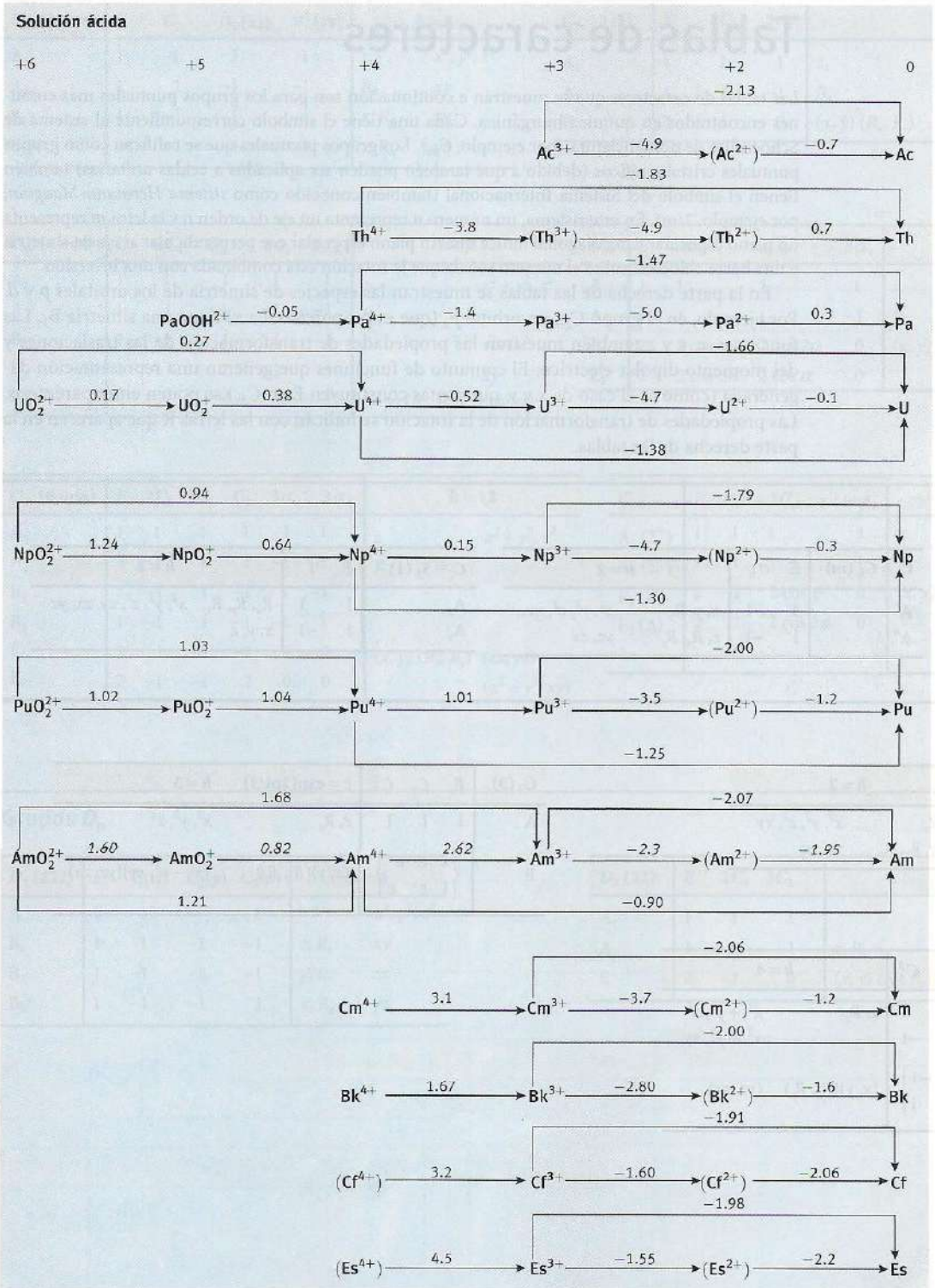
Bloque *f* • Lantanoides

Solución ácida



Bloque *f* • Actinoides

Solución ácida



Apéndice 4:
Tablas de caracteres

Las tablas de caracteres que se muestran a continuación son para los grupos puntuales más comunes encontrados en química inorgánica. Cada una tiene el símbolo correspondiente al sistema de Schoenflies de nomenclatura (por ejemplo, C_{3v}). Los grupos puntuales que se califican como grupos puntuales cristalográficos (debido a que también pueden ser aplicados a celdas unitarias) también tienen el símbolo del Sistema Internacional (también conocido como *sistema Hermann-Mauguin*, por ejemplo: $2/m$). En este sistema, un número n representa un eje de orden n y la letra m representa un plano especular. Una diagonal indica que un plano especular cae perpendicular al eje de simetría y una barra colocada sobre el número señala que la rotación está combinada con una inversión.

En la parte derecha de las tablas se muestran las especies de simetría de los orbitales p y d. Por ejemplo, en el grupo C_{2v} un orbital p_x (que es proporcional a x) tiene una simetría B_1. Las funciones x, y y z también muestran las propiedades de transformación de las traslaciones y del momento dipolar eléctrico. El conjunto de funciones que generan una representación degenerada (como es el caso de x y y, que juntas constituyen E en C_{3v}) se ponen entre paréntesis. Las propiedades de transformación de la rotación se indican con las letras R que aparecen en la parte derecha de las tablas.

Grupos C_1, C_s, C_i

C_1 (1)	E	$h = 1$
A	1	

$C_s = C_h$ (m)	E	σ_h	$h = 2$	
A′	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A″	1	−1	z, R_x, R_y	yz, zx

$C_i = S_2$ (1)	E	i	$h = 2$
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z $x^2, y^2, z^2, xy, zx, yz$
A_u	1	−1	x, y, z

Grupos C_n

C_2 (2)	E	C_2	$h = 2$	
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, zx

C_3 (3)	E	C_2	C_3^2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	$h = 3$
A	1	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, zx)$

C_4 (4)	E	C_4	C_2	C_4^3	$h = 4$	
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2 + y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & 1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, zx)

Grupos C_{nv}

C_{2v} (2 *mm*)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z,	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v} (3 *m*)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$	
A_1	1	1	1	z,	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)

C_{4v} (4 *mm*)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$	
A_1	1	1	1	1	1	z,	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$h=10, \alpha=72°$	
A_1	1	1	1	1	z,	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v} (6 *mm*)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$h=12$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_\phi$	$\infty\sigma_v$	$h=\infty$	
A_1 (Σ^+)	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2 (Σ^-)	1	1	1	−1	R_z	
E_1 (Π)	2	−2	$2\cos\phi$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2 (Δ)	2	2	$2\cos 2\phi$	0		(xy, x^2-y^2)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

Grupos D_n

D_2 (222)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$h=4$	
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	zx
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3 (32)	E	$2C_3$	$3C_2$	$h=6$	
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)

Grupos D_{nh}

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	zx
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h} ($6m2$)	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$	$h=20, \alpha=72°$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		(x^2-y^2, yz)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	−2	$-2\cos\alpha$	$-2\cos 2\alpha$	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2''	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	−2	$-2\cos 2\alpha$	$-2\cos\alpha$	0		

Grupos D_{nh} (continuación)

D_{6h} (6/*mmm*)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$h = 24$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

$D_{\infty h}$	E	$\infty C_2'$	$2C_\phi$	i	$\infty\sigma_v$	$2S_\phi$	$h = \infty$	
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1		z^2, x^2+y^2
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	−1	1	−1	1	−1	z	
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	−1	1	1	−1	1	R_z	
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	−1	−1	−1		
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	0	$2\cos\phi$	2	0	$-2\cos\phi$	(R_x, R_y)	(zx, yz)
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	0	$2\cos\phi$	−2	0	$2\cos\phi$	(x, y)	
$E_2(\Delta_g)$	2	0	$2\cos 2\phi$	2	0	$2\cos 2\phi$		(xy, x^2-y^2)
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	0	$2\cos 2\phi$	−2	0	$-2\cos 2\phi$		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

Grupos D_{nh}

$D_{2d} = V_d$ (42*m*)	E	$2S_4$	C_2	C_2'	$2\sigma_d$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_2	1	−1	1	1	1		x^2-y^2
B_1	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y)	(zx, yz)
						(R_x, R_y)	

D_{3d} (3*m*)	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$h = 12$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

Grupos D_{nd} (continuación)

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$	$h=16$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, z^2)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

Grupos cúbicos

T_d $(43m)$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$	
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2x^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

O_h $(m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

Grupo icosaédrico

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$h=60$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
T_2	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	
G	4	−1	−1	1	0	
H	5	0	0	−1	1	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, yz, zx)$

Información adicional: P.W. Atkins, M.S. Child y C.S.G. Phillips, *Tables for group theory*. Oxford University Press (1970).

Apéndice 5:
Orbitales adaptados por simetría

En la tabla A5.1 se encuentran las clases de simetría de los orbitales *s*, *p* y *d* del átomo central para una molécula AB_n perteneciente a un grupo puntual determinado. En la mayoría de los casos, el eje *z* es el eje principal de la molécula; en C_{2v} el eje *x* es perpendicular al plano molecular.

Los diagramas de los orbitales que se hallan en este apéndice muestran las combinaciones lineales de los orbitales atómicos del átomo central A que habrán de combinarse con los de los átomos periféricos B en las moléculas AB_n que pertenece a un grupo puntual específico. En aquellos casos en los que aparece una perspectiva desde arriba, el punto que representa al átomo central se encuentra en el plano de la página (grupos *D*) o por arriba del plano (para los correspondientes grupos *C*). Las diferentes fases de los orbitales atómicos (amplitudes + o −) se muestran en colores distintos. Cuando las magnitudes de los coeficientes de los orbitales de una combinación dada son muy diferentes, los orbitales atómicos se han dibujado más grandes o más pequeños para indicar sus contribuciones relativas a la combinación lineal. En el caso de combinaciones lineales degeneradas (cuyos símbolos son E o T), cualquier combinación linealmente independiente del par degenerado tiene también la misma simetría. En la práctica, estas diferentes combinaciones lineales tienen el aspecto de las representadas aquí, pero sus nodos están rotados por un eje arbitrario en torno del eje *z*.

Los orbitales moleculares están formados por la combinación de un orbital de átomo central (véase la tabla A5.1) con una combinación lineal de la misma simetría.

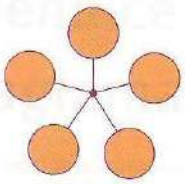
Tabla A5.1 Especies de simetría de los orbitales del átomo central

	$D_{\infty h}$	C_2	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	Σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	Π	B_1	E′	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	Π	B_2	E′	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	Σ	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}	Σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{z^2-y^2}$	Δ	A_1	E′	E	B_{1g}	B_1	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	Δ	A_2	E′	E	B_{2g}	B_2	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	Π	B_2	E″	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	Π	B_1	E″	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

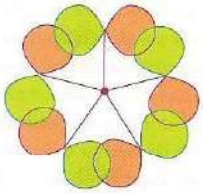
$D_{\infty h}$ C_{2v}
Σ_g A_1
Π_g A_2
Π_u B_1
Σ_u B_2
A_1
B_2
D_{3h} C_{3v}
A_1' A_1
A_2' A_2
E' E
E' E
A_2'' A_1
E'' E
D_{4h} C_{4v}
A_{1g} A_1
A_{2g} A_2
B_{1g} B_1
B_{2g} B_2
E_u E
A_{2u} A_1
E_g E
B_{2u} B_2

D_{5h} C_{5v}

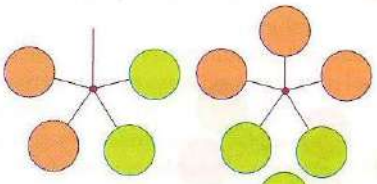
A_1' A_1



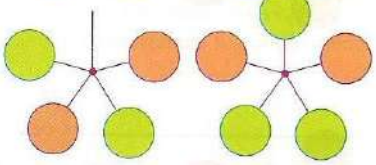
A_2' A_2



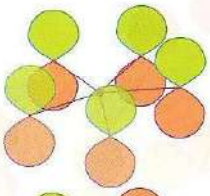
E_1' E_1



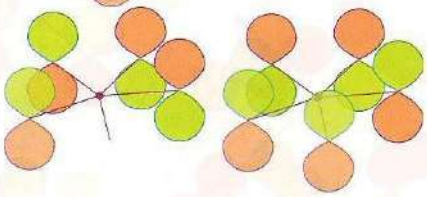
E_2' E_2



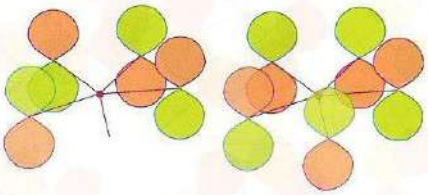
A_2'' A_1



E_2'' E_1

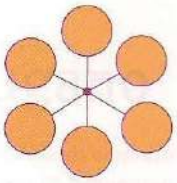


E_2'' E_2

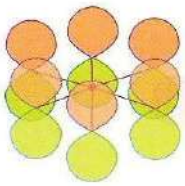


D_{6h} C_{6v}

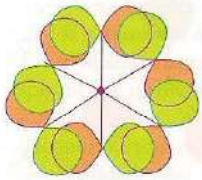
A_{1g} A_1



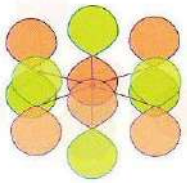
A_{2u} A_1



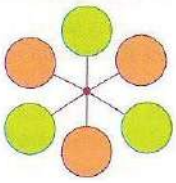
A_{2g} A_2



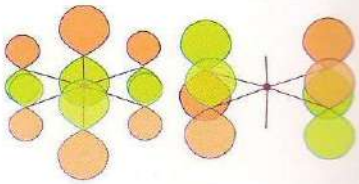
B_{2g} B_1



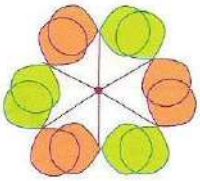
B_{1u} B_1



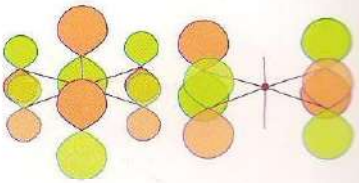
E_{1g} E_1



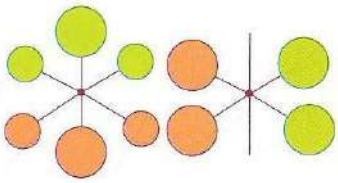
B_{2u} B_2



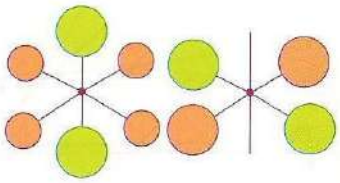
E_{2u} E_2



E_{1u} E_1

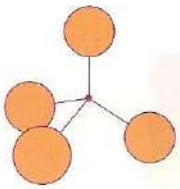


E_{2g} E_2

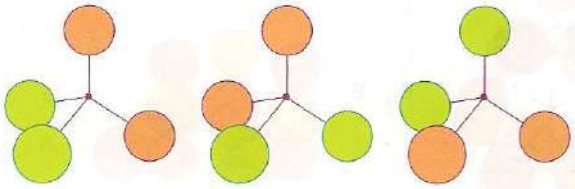


T_d

A_1

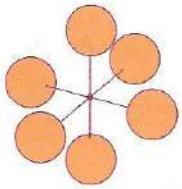


T_2

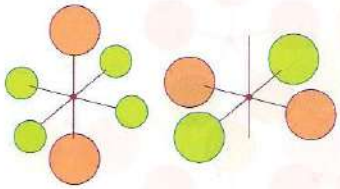


O_h

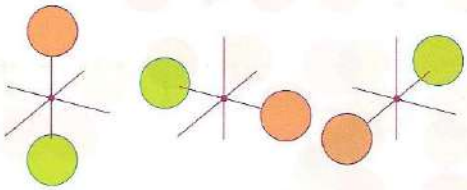
A_{1g}



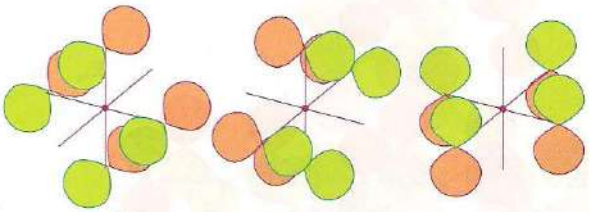
E_g



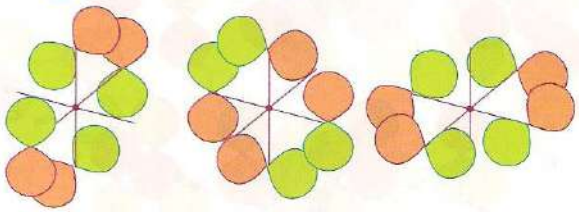
T_{1u}



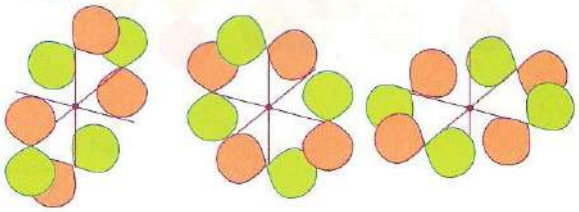
T_{1u}



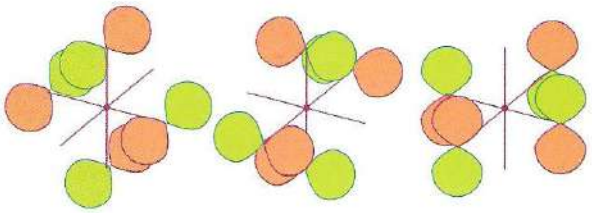
T_{2g}



T_{1g}



T_{2u}

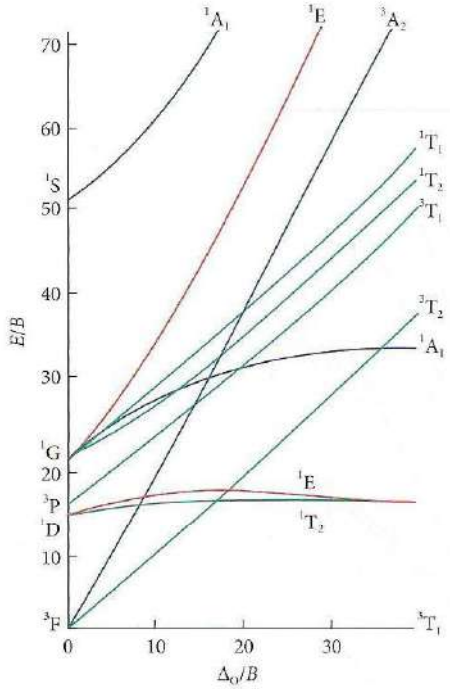


Apéndice 6:
Diagramas de Tanabe-Sugano

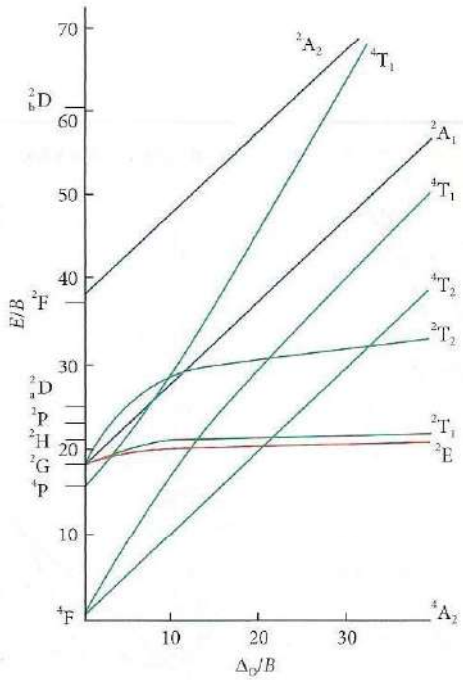
En esta sección se muestran los diagramas de Tanabe-Sugano para complejos octaédricos con configuraciones d^2 a d^8. Los diagramas, que fueron introducidos en la sección 19.4, muestran la dependencia de las energías de los términos en función de la intensidad del campo de los ligantes. Las energías E de los términos se expresan como la relación E/B, donde B es uno de los parámetros de Racah, y el desdoblamiento Δ_O del campo de los ligantes se expresa como Δ_O/B. En un mismo diagrama se incluyen términos de multiplicidades diferentes realizando selecciones específicas y justificadas del valor del parámetro de Racah C, y estas selecciones están indicadas para cada diagrama. La energía del término se mide siempre desde el de menor energía, por lo que hay discontinuidades en la pendiente cuando un término de bajo espín cambia a un término de alto espín a intensidades del campo de los ligantes lo suficientemente altas para las configuraciones d^4 a d^8. Además, la regla de no entrecruzamiento requiere que los términos de la misma simetría se mezclen en vez de cruzarse, y esta mezcla explica que en algunos casos haya curvas en lugar de líneas rectas. Los nombres de los términos son los del grupo puntual O_h.

Los diagramas fueron introducidos por primera vez por Y. Tanabe y S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 753. Éstos se pueden utilizar para hallar los parámetros Δ_O y B estableciendo las relaciones de las energías de las transiciones observadas a las líneas. Alternativamente, si se conocen los parámetros del campo de los ligantes, se podrán predecir los espectros del campo de los ligantes.

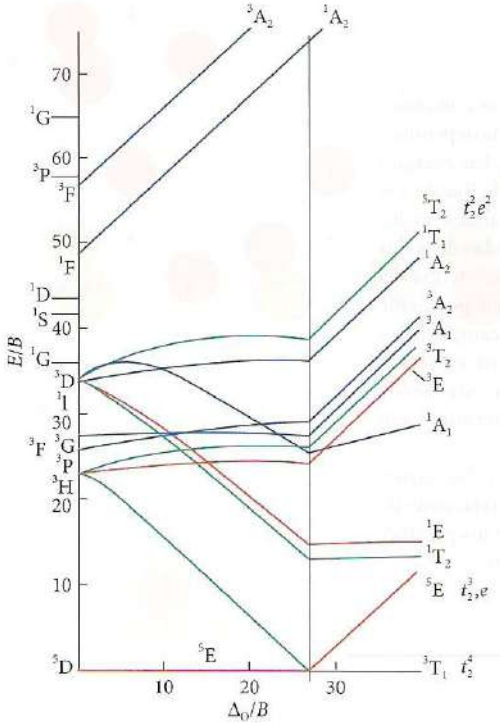
1. d^2 con $C = 4.42B$



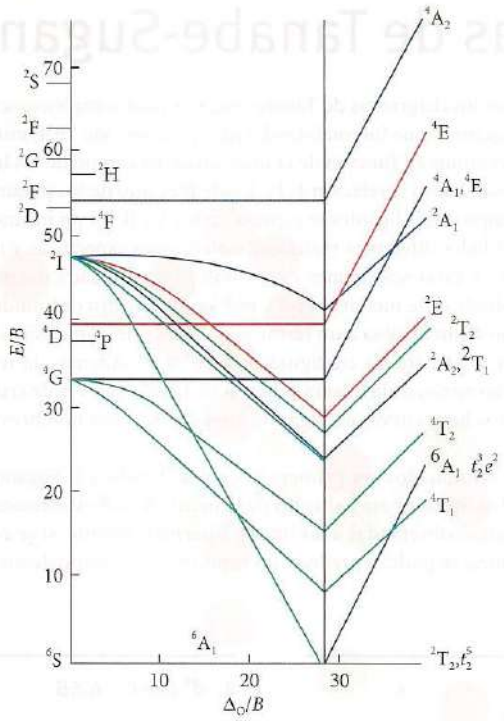
2. d^3 con $C = 4.5B$



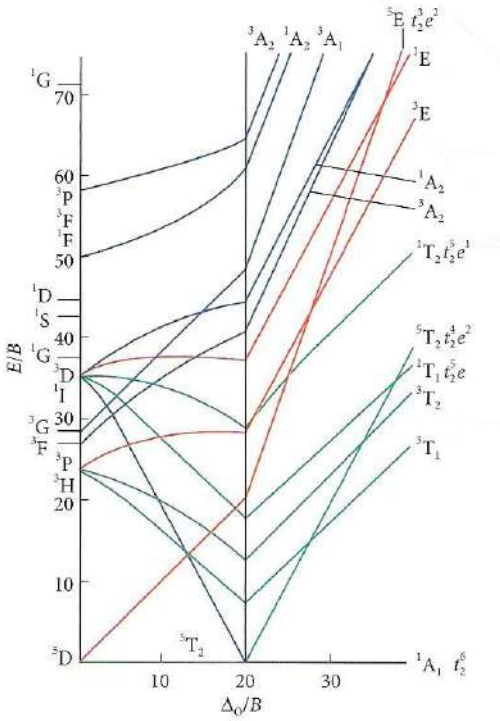
3. d^4 con $C = 4.61B$



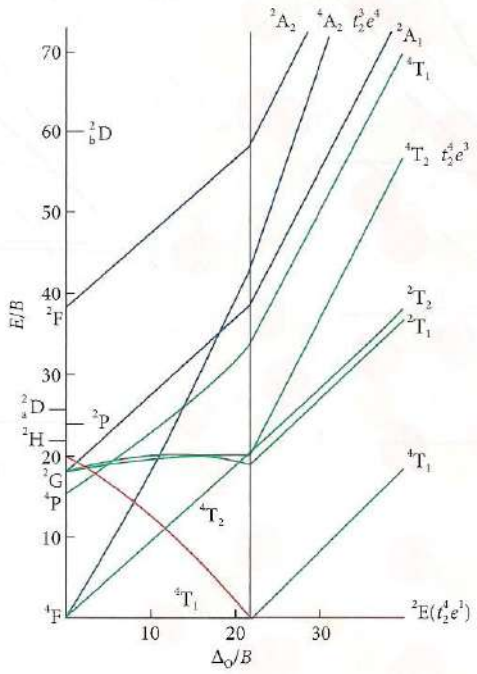
4. d^5 con $C = 4.477B$



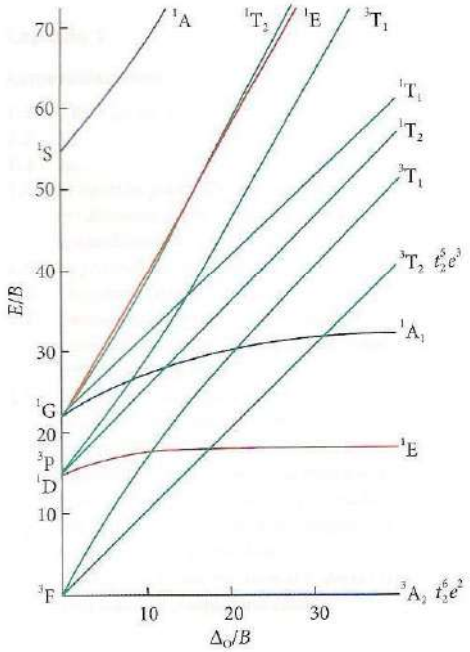
5. d^6 con $C = 4.8B$



6. d^7 con $C = 4.633B$



7. d^8 con $C = 4.709B$



Respuestas a las autoevaluaciones y ejercicios

Capítulo 1

Autoevaluaciones

1.1 $^{80}_{35}\text{Br} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{81}_{35}\text{Br} + \gamma$

1.2 $3d$.

1.3 $3p$.

1.4 El electrón p añadido está en un orbital (p) diferente, y por lo tanto está menos apantallado.

1.5 Ni $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$, Ni^{2+} $[\text{Ar}]3d^8$

1.6 Periodo 4, Grupo 2, bloque s

1.7 Bajando en un grupo el radio atómico aumenta y la primera energía de ionización generalmente disminuye.

1.8 Grupo 16. Los primeros cuatro electrones se van removiendo con valores que se van incrementando gradualmente. La remoción del quinto electrón requiere un gran aumento de energía, lo que indica que éste pertenece a un subnivel completo (que estaría desacompletándose).

1.9 La adición de otro electrón al C daría lugar a un subnivel p semilleno estable.

1.10 Cs^+.

Ejercicios

1.1 (a) $^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{p} + \gamma$
(b) $^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{1}\text{p} \rightarrow {}^{13}_{7}\text{N} + \gamma$
(c) $^{14}_{7}\text{N} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{3}_{1}\text{H}$

1.2 $^{22}_{10}\text{Ne} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{25}_{12}\text{Mg} + {}^{1}_{0}\text{n}$

1.3 Revise la tabla en la segunda de forros.

1.4 0.25.

1.5 −13.2 V.

1.6 1524 nm, 1.524×10^4 cm^{-1}.

1.7 desde 0 hasta n-χ

1.8 n^2.

1.9

n	l	m_l	Designación del orbital	Número de orbitales
2	1	+1, 0, −1	$2p$	3
3	2	+2, +1, ..., −2	$3d$	5
4	0	0	$4s$	1
4	3	+3, +2, ..., −3	$4f$	7

1.10 Vea las figuras 1.11 a 1.16.

1.11 Vea la tabla 1.6 y la discusión.

1.12 En la tabla 1.6 se muestra que Sr > Ba < Ra. El comportamiento anormal del Ra se debe a la alta Z_{ef} que es consecuencia de la contracción lantánida.

1.13 El valor anormalmente alto para el Cr está asociado con la estabilidad del nivel d semilleno.

1.14 (a) $[\text{He}]2s^2 2p^2$
(b) $[\text{He}]2s^2 2p^5$
(c) $[\text{Ar}]4s^2$
(d) $[\text{Ar}]3d^{10}$
(e) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 3p^3$
(f) $[\text{Xe}]\ 4f^{14}5d^{10}6s^2$

1.15 (a) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$
(b) $[\text{Ar}]3d^2$
(c) $[\text{Ar}]3d^5$
(d) $[\text{Ar}]3d^4$
(e) $[\text{Ar}]3d^6$
(f) [Ar]
(g) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$
(h) $[\text{Xe}]4f^7$

1.16 (a) $[\text{Xe}]\ 4f^{14}5d^4 6s^2$
(b) $[\text{Kr}]4d^6$
(c) $[\text{Xe}]4f^6$
(d) $[\text{Xe}]4f^7$
(e) [Ar]
(f) $[\text{Kr}]4d^2$

1.17 (a) Se
(b) Sr
(c) V
(d) Tc
(e) In
(f) Eu

1.18 (a) I_1 aumenta a lo largo de un renglón excepto por una disminución en S; (b) A_e tiende a aumentarse excepto para el Mg (subnivel lleno), P (subnivel semilleno) y Ar (nivel lleno).

1.19 Los radios de los metales d de los periodos 4 y 5 son similares debido a la contracción lantánida.

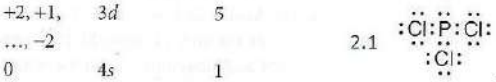
1.20 χ aumenta de manera similar en la mayoría de las escalas. Para χ_M, las anomalías en I son generalmente compensadas por las anomalías en A.

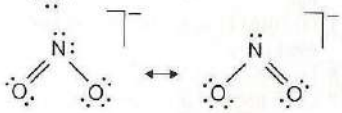
1.21 $2s^2$ y $2p^0$.

1.22 Con algunas excepciones generalmente asociadas a subniveles llenos o semillenos, I y χ aumentan y r disminuye a lo largo de un periodo.

Capítulo 2

Autoevaluaciones

2.1 

2.2 

2.3 (a) $+\frac{1}{2}$; (b) +5.

2.4 24 kJ mol^{-1}.

2.5 Covalente.

2.6 (a) Angular; (b) plana cuadrada.

2.7 Lineal.

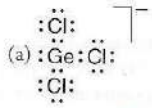
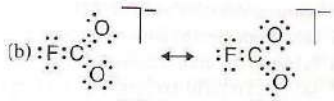
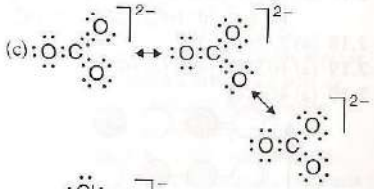
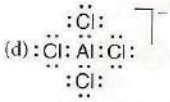
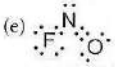
2.8 S_2^{-2}: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^4$; Cl_2^- : $[S_2^{2-}]2\sigma_u^1$.

2.9 Su diagrama de orbitales moleculares es similar al de la figura 2.24 excepto por $3s$ y $3p$ para el Cl a la izquierda y $2s$ y $2p$ para el O a la derecha. El número de electrones es el mismo que en ICl, y por tanto posee la misma configuración electrónica.

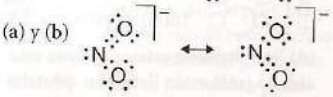
2.10 Entalpía de enlace C≡N > C=N > C=N; distancias de enlace C≡N < C=N < C=N.

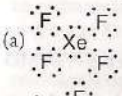
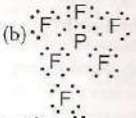
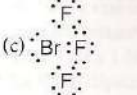
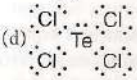
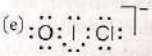
2.11 Si tiene 4 electrones o menos.

Ejercicios

2.1 (a) 
(b) 
(c) 
(d) 
(e) 

2.2

2.3 (a) y (b) 
(c) N(+3), O(−2)
(d) (i) carga formal, (ii) número de oxidación, (iii) ninguno.

2.4 (a) 
(b) 
(c) 
(d) 
(e) 

2.5 (a) Angular; (b) tetraédrica; (c) tetraédrica.

2.6 (a) Plana trigonal; (b) pirámidal trigonal; (c) pirámide cuadrada.

2.7 (a) forma de T; (b) plana cuadrada; (c) lineal.

2.8 El PCl_4^+ es tetraédrico, el PCl_6^- es octaédrico.

2.9 (a) 176 pm, (b) 217 pm, (c) 220 pm.

2.10 2 (Si—O) = 932 kJ > Si=O = 640 kJ; por tanto, dos Si—O son preferibles y el SiO_2 deberá (y, de hecho, así sucede), tener cuatro enlaces sencillos Si—O.

2.11 Los datos de la entalpía de enlace (tabla 2.5) indican $2N{\equiv}N \rightarrow N_4$, $\Delta H^\circ \approx +912$ kJ mol^{-1}. $2P_2 \rightarrow P_4$, $\Delta H^\circ = -246$ kJ mol^{-1}. Los elementos del periodo 2 tienen una marcada mayor preferencia para formar

enlaces múltiples que los elementos más pesados.

2.12 La diferencia de −483 kJ es menor que la esperada porque las energías de enlace no son precisas.

2.13 (a) 0; (b) 205 kJ mol^{-1}.

2.14 Las diferencias en electronegatividades son: AB 0.5, AD 2.5, BD 2.0 y AC 1.0. El carácter covalente aumenta de la siguiente manera: AB < AC < BD < AD.

2.15 (a) Covalente; (b) iónico; (c) iónico.

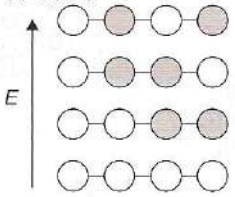
2.16 (a) Uno; (b) uno; (c) ninguno; (d) dos.

2.17 (a) $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$; (b) $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2$; (c) $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^1$; (d) $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$

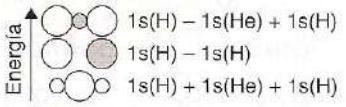
2.18 (a) 2; (b) 1; (c) 2.

2.19 (a) +0.5; (b) −0.5; (c) +0.5

2.20 (a) 4; (b, c)



2.21 (a – c):



(d) Posiblemente estable cuando está aislado (sólo están llenos los orbitales de enlace y de no enlace); no estable en disolución debido a que los disolventes tendrán una mayor afinidad por el protón que el He.

2.22 1.

2.23 HOMO exclusivamente del F; LUMO mayoritariamente del S.

2.24 (a) Deficiente en electrones; (b) preciso en electrones.

2.25 (a) NH_3; (b) BH_3; (c) NH_3.

Capítulo 3

Autoevaluaciones

3.1 Vea la figura 3.34.

3.2 Cada celda unitaria contiene 1 esfera (equivalente a $8 \times \frac{1}{8}$ esferas en los vértices) que está en contacto a lo largo de los bordes. Con un radio r, el volumen de la esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$ y el volumen de la celda unitaria es $(2r)^3$, así que la fracción ocupada es $\frac{4}{3}\pi r^3/8r^3 = 0.52$.

3.3 $r_n = ((\frac{3}{2})^{\frac{1}{2}} - 1)r = 0.225r$.

3.4 El sitio octaédrico distorsionado tiene una distancia mínima entre vértice y vértice de $\sqrt{2}a - 2r$, donde a es la arista de una celda unitaria bcc y r es el radio de la esfera. Por tanto, el radio máximo del ion para este sitio es $\frac{1}{2}(\sqrt{2}.4 / \sqrt{3}.\ r - 2r) = 0.63r$.

3.5 Cúbica centrada en el cuerpo.

3.6 C_S y $(\frac{1}{8} \times 8)$ Cl = 1 Cl.

3.7 NC del Ti = 6 (aunque hay dos distancias ligeramente diferentes y se suele describir como 4 + 2) y NC del O = 3.

3.8 $LaInO_3$

3.9 Fluorita.

3.10 6 y 6.

3.11 2421 kJ mol^{-1}.

3.12 621 kJ mol^{-1}.

3.13 Los cálculos predicen un calor de formación muy grande y positivo para el $CsCl_2$ debido a una segunda energía de ionización del Cs muy alta. Así no es probable que exista.

3.14 2.63 MJ mol^{-1}.

3.15 El orden de las temperaturas de descomposición es: $MgSO_4 < CaSO_4 < SrSO_4 < BaSO_4$.

3.16 $NaClO_4$.

3.17 Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} tienen lóbulos que se dirigen a lo largo de las aristas de la celda hacia los metales vecinos más cercanos.

3.18 V_2O_5 tipo n; CoO tipo p (Co(II) se oxida fácilmente a Co(III)).

Ejercicios

3.1 $a \neq b \neq c$ $\beta = 90°$ $\alpha \neq 90°$ $\gamma \neq 90°$.

3.2 Apunta hacia los vértices de la celda en (0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1) y a las caras de la celda en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},1,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},1)$, $(\frac{1}{2},1,\frac{1}{2})$, $(1,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$.

3.3 (c) y (f) no, porque tienen capas vecinas con la misma posición.

3.4 Empaquetamiento compacto de W con C en huecos octaédricos.

3.5 283 pm.

3.6 363 pm.

3.7 CuAu. Cúbica centrada en las caras.12 quilates.

3.8 Fase de Zintl.

3.9 (a) 6:6 y 8:8 (b) CsCl.

3.10 6.

3.11 2 tipo B y 4 tipo A, en un arreglo octaédrico distorsionado.

3.12 (a) $\rho = 0.78$, fluorita; (b) $\rho = 0.94$, CsCl; (c) $\rho = 0.19$, ZnS; (d) $\rho = 0.46$, NaCl.

3.13 La entalpía reticular con iones di y trivalentes. También la energía de enlace y la tercera entalpía de ganacia electrónica para el nitrógeno será alta.

3.14 4 veces el valor del NaCl, es decir, 3144 kJ mol^{-1}.

3.15 (a) 10464 kJ mol^{-1}; (b) 1960 kJ mol^{-1}; (c) 690 kJ mol^{-1}.

3.16 (a) $MgSO_4$; (b) $NaBF_4$.

3.17 CsI < RbCl < LiF < CaO < NiO < AlN.

Capítulo 4

Autoevaluaciones

4.1 (a) Ácido/base conjugada HNO_3/NO_3^-, base/ácido conjugado H_2O/H_3O^+; (b) Ácido/base conjugada H_2O/OH^-, base/ácido conjugado HCO_3^-/HCO_3^-; (c) Ácido/base conjugada H_2S/HS^-, base/ácido conjugado NH_3/NH_4^+.

4.2 5.55×10^{-6}.

4.3 DMSO y NH_3.

4.4 $[Na(OH_2)_4]^+ < [Mn(OH_2)_6]^{2+} < [Ni(OH_2)_6]^{2+} < [Sc(OH_2)_6]^{3+}$.

4.5 (a) 3; (b) 8; (c) 3.

4.6 El NH_3 acuoso precipita el TiO_2, que se disuelve en NaOH.

4.7 Ácido/base: (a) $FeCl_3/Cl^-$; (b) I_2/I^-.

4.8 $(H_3Si)_3N$ plano trigonal; $(H_3C)_3N$ piramidal.

4.9 Aluminosilicatos: Rb, Cs, Sr; sulfuros: Cd, Pd, Pb.

4.10 B coordinado al O; arreglo piramidal C_2OB.

Ejercicios

4.1 Revise los símbolos de los elementos en la tabla periódica que está en la segunda de forros de este libro. Revise la acidez y la basicidad en la figura 4.4.

4.2 $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$; SO_4^{2-}; CH_3O^-; HPO_4^{2-}; $[Si(OH)_3O]^-$; S^{2-}.

4.3 $C_5H_5NH^+$; $H_2PO_4^-$; OH^-; $CH_3COOH_2^+$; $HCo(CO)_4$; HCN.

4.4 5.6×10^{-10}.

4.5 Vea la tabla 4.2.

4.6 (i) En agua, muy fuerte: O^{2-}; muy débiles: ClO_4^-, NO_3^-; medible: CO_3^{2-}; (ii) muy débil: ClO_4^-; medible: NO_3^-; HSO_4^-.

4.7 El CN es electroatractor.

4.8 De las reglas de Pauling, $pK_a = 13$.

4.9 $HClO_4 > HBrO_3 > H_2SO_4 > HNO_2$.

4.10 $HSiO_4^{3-} < HPO_4^{2-} < HSO_4^- < HClO_4$.

4.11 (a) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, mayor ξ; (b) $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, mayor ξ; (c) $Si(OH)_4$, mayor ξ; (d) $HClO_4$, mayor número de oxidación o reglas de Pauling; (e) $HMnO_4$, mayor número de oxidación; (f) H_2SO_4, mayor número de oxidación o reglas de Pauling.

4.12 $Cl_2O_7 < SO_3 < CO_2 < B_2O_3 < Al_2O_3 < BaO$.

4.13 $NH_3 < CH_3GeH < H_4SiO_4 < HSO_4^- < H_3O^+ < HSO_3F$.

4.14 Ag^+.

4.15 Polianiones: As, Si, Bi, Mo; polioxocationes: Al, Ti, Cu.

4.16 Reducción en uno.

4.17 $4PO_4^{3-} + 8H^+ \rightarrow P_4O_{12}^{4-} + 4H_2O$, $2[Fe(OH_2)_6]^{3+} \rightarrow [(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2 \times Fe(OH_2)_4]^{4+} + 2H_2O^+$.

4.18 (a) $H_3PO_4 + HPO_4^{2-} \rightarrow 2H_2PO_4^-$; (b) $CO_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+}\ 2HCO_3^-$.

4.19 Ácidos de Lewis: BF_3, $AlCl_3$, halogenuros de Ga, In y Tl como M(I) o como M(II); Cl_2; halogenuros de Si, Ge y Sn como M(IV); $PbCl_2$; halogenuros de P, Sb y As como M(V); $BiCl_3$; dióxidos de S, Se y Te; Br_2, I_2 e IF_7.

4.20 Ácidos: SO_3; Hg^{2+}; $SnCl_2$; SbF_5; enlace de hidrógeno.

4.21 (a) BBr_3, BCl_3, $B(n\text{-}Bu)_3$; (b) Me_3N, $4\text{-}CH_3C_5H_4N$.

4.22 K > 1: (b) y (d).

4.23 El BH_3 se enlaza al P, el BF_3 se enlaza al N.

4.24 Repulsiones estéricas.

4.25 (a) el DMSO es una base más fuerte hacia los ácidos y duros y blandos; (b) El SMe_2 es una base más fuerte hacia los ácidos blandos que el DMSO.

4.26 $SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4$.

4.27 $Al_2S_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2S$.

4.28 (a) y (b) disolvente con puentes de hidrógeno duro; (c) donador duro, como el H_2O; (d) base más blanda que el Cl^-, posiblemente PR_3.

4.29 I_2^+ y Se_8^{2+} se desproporcionan o se coordinan con bases; S_4^{2+} y Pb_9^{4-} se desproporcionan o se coordinan con ácidos.
4.30 En los sitios ácidos del Al_2O_3 se coordina Cl^-.
4.31 HgS, blando-blando, ZnO duro-duro.
4.32 (a) $EtOH + HF \rightarrow EtOH_2^+ + F^-$;
(b) $NH_3 + HF \rightarrow NH_4^+ + F^-$;
(c) $PhCOOH + HF \rightarrow PhCOO^- + H_2F^+$.
4.33 Ambos.
4.34 Son duros.

Capítulo 5

Autoevaluaciones

5.1 $2MnO_4^-(ac) + 5Zn(s) + 16H^+ \rightarrow 5Zn^{2+}(ac) + 2Mn^{2+}(ac) + 8H_2O(l)$.
5.2 No. $E^\ominus$ para la reacción $Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$, $E^\ominus(Cu^{2+},Cu) = +0.34$ V, es positivo.
5.3 *Sí.* $E^\ominus$ para la reacción con Cl^- es ligeramente negativo (−0.02 V) (pero en la práctica la reacción es muy lenta).
5.4 0.85 V.
5.5 1.25 V.
5.6 Oxidación con O_2 y H_2O a H_2SO_4.
5.7 No, debido a que $E^\ominus$ es negativo.
5.8 El potencial $Ni(en)_3^{2+}$ / Ni es más negativo (menos favorecido).
5.9 *1.43 V.*
5.10 (a) El Pu(IV) *desproporciona en Pu(III) y Pu(V) en disolución acuosa; (b) Pu(V) no desproporciona en Pu(VI) y Pu(IV), aunque los potenciales son tan similares que las disoluciones de Pu(IV) y Pu(V)* tendrán cantidades de Pu en todos sus estados de oxidación desde Pu(III) hasta *Pu(VI).*
5.11 Tl^+ en el mínimo (N $E^\ominus = -0.34$ V), Ti^{3+} en el punto más alto (N $E^\ominus = +2.19$ V).
5.12 Mn^{2+}.
5.13 Mucho más fuerte en disolución ácida.
5.14 El Fe(II) está favorecido.
5.15 Arriba de, aproximadamente, 1750° C.

Ejercicios

5.1 Termodinámicamente adecuados en disolución ácida: (a) como ejemplos están el HClO, α-PbO_2, etc.; (b) Fe, Zn, etc.; (c) Al, Fe, Zn, etc.; (d) igual que (c).
5.2 *(a)* $4\,Cr^{2+} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 4\,Cr^{3+} + 2\,H_2O$;
(b) $4\,Fe^{2+} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$;
(c) No hay reacción;
(d) No hay reacción;
(e) $2\,Zn + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 2\,Zn^{2+} + 2\,H_2O$.
5.3 (a) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$;
(b) $4Ru^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Ru^{3+} + 2H_2O$ y/o $3Ru^{2+} \rightarrow Ru(s) + 2Ru^{3+}$;
(c) $3HClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 2HClO + H^+$ (seguida de la desproporción de ClO_3^-)
$ClO_2 + O_2 \rightarrow ClO_3^-$ (lenta debido al sobrepotencial de O_2);
(d) No hay reacción.
5.4 *(a)* $E = E^\ominus - (0.059\ V/4)[\log p_{O_2}^{-2} + 4\,pH]$;
(b) $E = E^\ominus - (0.059\ V/6)\,(6\,pH)$.
5.5 Para el $Cr_2O_4^{2-}$: $\Delta G^\ominus = +31.8$ kJ mol^{-1}, $K = 2.7 \times 10^{-6}$; para el $[Cu(NH_3)_2]^+$: $\Delta G^\ominus = +9.65$ kJ mol^{-1}, $K = 2.0 \times 10^{-2}$; aunque tengan valores similares de $E^\ominus$, $\Delta G^\ominus$ y K difieren debido a que tienen diferentes n.
5.6 (a) Desproporción:
$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$; (b) muy poca desproporción; (c) en ácido, cinético; en base, termodinámico.
5.7 (a) $5N_2O + 2OH^- \rightarrow 2NO_3^- + 4N_2 + H_2O$;
(b) $Zn + I_3^- \rightarrow Zn^{2+} + 3I^-$;
(c) $3I_2 + 5ClO_3^- + 3H_2O \rightarrow 6IO_3^- + 5Cl^- + 6H^+$.
5.8 Adición de ácido (pH bajo): (a) desfavorecida; (b) favorecida; (c) desfavorecida; (d) sin efecto.
5.9 +1.39 V; $2ClO_4^- + 16\,H^+ + 14e^- \rightarrow Cl_2 + 8H_2O$.
5.10 3.7×10^{38}.
5.11 (a) Fe_2O_3; (b) Mn_2O_3; (c) HSO_4^-.
5.12 Aproximadamente −0.1 V.
5.13 *Potencial menos positivo.*
5.14 $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$; $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$.
5.15 *Arriba de 1400° C.*

Capítulo 6

Autoevaluaciones

6.1 El radio iónico del Cr(IV), 69 pm, es más pequeño que el de Ti(IV), 75 pm. La celda unitaria y el espaciamiento d disminuirán en consonancia esto. El patrón del CrO_2 *tendrá reflexiones idénticas al del* TiO_2 (rutilo), pero con mayores ángulos de *difracción.*
6.2 *La señal en resonancia del hidruro se acopla a tres núcleos cuya abundancia es* del 100% y tienen $I = \frac{1}{2}$: los dos núcleos diferentes de ^{31}P y el núcleo de ^{103}Rh. Debido a que estas tres constantes de *acoplamiento son diferentes, el efecto es el* desdoblamiento de la señal en un doble de doble de dobles, es decir, 8 líneas.
6.3 En la naturaleza 14% del tungsteno es ^{183}W, que tiene $I = \frac{1}{2}$ y, por tanto, desdobla la señal en 2 líneas. Esta señal estará rebasada por la señal única proveniente del hecho de que el 86% del tungsteno no tiene espín.
6.4 *Tanto el cloro (*^{35}Cl, *76% y* ^{37}Cl *24%) como* el bromo (^{79}Br 51% y ^{81}Br 49%) poseen dos isótopos naturales. Por tanto, cualquier compuesto que contenga Cl o Br mostrará iones moleculares a 2 unidades de carga/masa. El isotopómero más ligero de $ClBr_3$ es el $^{35}Cl^{79}Br_3$, que se encuentra a 272 unidades y el más pesado es $^{37}Cl^{81}Br_3$, a 280 unidades.

Ejercicios

6.1 *Se debe utilizar difracción de rayos X de polvos, adquirir periódicamente datos de la mezcla de reacción y revisar que no* aparezcan las reflexiones características de los reactivos.
6.2 Un vidrio no tiene periodicidad a largo alcance, que es la característica requerida para la difracción.
6.3 0.5 μm × 0.5 μm × 0.5 μm.
6.4 180 pm. Es útil para la difracción debido a que la longitud de onda es comparable al espaciamiento interatómico.
6.5 El orden de enlace del CN^- y del CO (3) es mismo, pero como el N es más ligero que e la masa reducida del CN^- es menor que la CO. De la ecuación 6.4, se puede deducir q el CN tendrá la frecuencia de alargamient más alta. El orden de enlace del NO es 2. por lo que el CO tendrá una frecuencia d alargamiento más alta que el NO.
6.6 El enlace en el O_2^+ (orden de enlace 2.5) e más fuerte que en el O_2 (orden de enlace 2). Por tanto, el O_2^+ tendrá una mayor constante de fuerza y se espera que su frecuencia de alargamiento se encuentre la región de los 1800 cm^{-1}.
6.7 La banda a 11 eV se debe al par de electrones sin compartir. Se puede espera que sea más estrecha debido a que es de 'no enlace'. Sin embargo, la ocupación del orbital del par no compartido está fuertemente relacionada con el ángulo piramidal. La molécula ionizada tiene un mayor planaridad.
6.8 El $N(SiH_3)_3$ es plano, el N está en el centr de la molécula y, por tanto, no se mueve en el alargamiento simétrico. El $N(CH_3)_3$ es piramidal y el alargamiento simétrico N—C implica el desplazamiento del N.
6.9 Aunque en el $Co_2(CO)_9$ hay carbonilos químicamente distintos, a temperatura *ambiente el intercambio de posición ocur lo suficientemente rápido como para que sólo se pueda ver una señal promedio.*
6.10 *El* XeF_5^- *tiene una geométrica plana pentagonal, así que los 5 átomos de F son químicamente equivalentes y,* por tanto, la molécula tendrá una sola señal en resonancia de ^{19}F. Aproximadamente *el 25% del Xe se presenta como* ^{129}Xe, que tiene $I = \frac{1}{2}$, y, en este caso, la señal de resonancia de ^{19}F se ve como un doblete. El resultado final es una señal compleja: dos líneas, cada una de 12.5% de intensidad, provenientes del acoplamiento del ^{19}F con el ^{129}Xe y una línea del 75% de intensidad para los restantes.
6.11 1.94, 1.74 y 1.56.
6.12 La RMN, típicamente de 0.5 GHz, responde a procesos químicos más lentos que la EPR (típicamente a10 GHz).
6.13 En solución acuosa a temperatura ambiente, el decaimiento molecular es más rápido *comparado con la escala de tiempo de la* transición de EPR (aproximadamente μβ β/h) y esto elimina el efecto del valor g de anisotropía: sería de esperarse un espectro de tipo derivativo, que posiblemente exhiba estructura hiperfina *centrada en el valor g de anisotropía. En* solución congelada, el valor g de anisotropía se puede observar debido a que el espectro guarda los valores de g proyectados a lo largo de cada uno de los tres ejes.
6.14 La carga total en los átomos de Fe debe llegar a 18 (3 × 6). Por tanto, se puede tener 4Fe(III) y tres Fe(II). Con EPR se puede detectar al Fe(III) pero no al Fe(II). La espectroscopia Mössbauer puede utilizarse para distinguir entre Fe(II) y Fe(III), y entre el Fe(II) coordinado por 6CN^- y el Fe(III) coordinado por 6CN^-. El Fe(II)

sin complejar tendrá un desdoblamiento cuadrupolar más grande que el Fe(III), mientras que el Fe(II) en un complejo tendrá un desdoblamiento cuadrupolar menor que el Fe(III) complejado.

6.15 A partir de la teoría de RPECV, se espera que el SbF_5 tenga una geometría de dipirámide trigonal, que es menor que la cúbica y, por tanto, esté sujeto a un gradiente de campo eléctrico. La ausencia de un desdoblamiento cuadrupolar sugiere que la geometría debe ser cercana a la cúbica; la geometría octaédrica puede alcanzarse si cada Sb acepta un par de electrones de un átomo de F de una molécula adyacente.

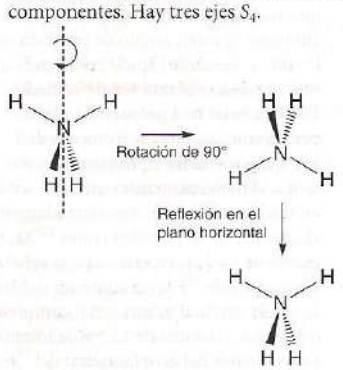
6.18 El complejo puede sufrir una reducción reversible de un electrón con un potencial de reducción de 0.21 V. Por arriba de 0.7 V, el complejo se oxida a una especie que puede participar en otras reacciones químicas y, por tanto, no se reduce de nuevo.

6.19 1:3.

Capítulo 7

Autoevaluaciones

7.1 El eje S_4 se representa mejor al separar los componentes. Hay tres ejes S_4.



7.2 (a) D_{3h}; (b) T_d.

7.3 No.

7.4 La conformación que se muestra en (**14**) es quiral. El grupo puntual (C_2) no contiene ningún eje de rotación impropia. Podría observarse al H_2O_2 como ópticamente activo, aunque sea transitoriamente, si se enlaza a un anfitrión quiral, como lo es el sitio activo de una enzima (vea el capítulo 26).

7.5 Triple.

7.6 B_{2g}.

7.7 B_{1g}.

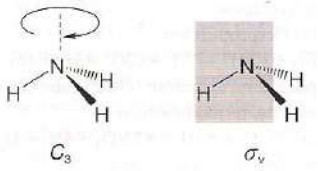
7.8 Sí.

7.9 Véase el primer renglón de la tabla de caracteres del grupo D_{2h}.

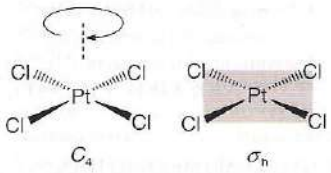
7.10 El SF_6 tiene simetría O_h. El análisis de las vibraciones de alargamiento conlleva a $\Gamma_{alarg} = A_{1g}$ (Raman, polarizado) + E_g (Raman) + T_{1u} (IR); el SF_5Cl tiene una simetría C_{4v}. El análisis de las vibraciones de alargamiento conlleva a $\Gamma_{alarg} = 3A_1$ (IR y Raman, polarizado) + $2B_1$ (Raman) + E (IR, Raman). De las vibraciones A_1, una (S—Cl) estará a una mucho menor frecuencia que las otras dos.

Ejercicios

7.1 (a)



(b)



7.2 Centro de inversión: (a) CO_2; (b) C_2H_2; un eje S_4: (d) SO_4^{2-}.

7.3 (a) NH_2Cl $E, \sigma_h, (C_s)$
(b) CO_3^{2-} $E, C_3, 3C_2, S_3, 3\sigma_v, \sigma_h, (D_{3h})$
(c) SiF_4 $E, 4C_3, 3C_2, 3S_4, 6\sigma_d, (T_d)$
(d) HCN $E, C_\infty, \infty\sigma_v, (C_{\infty h})$
(e) SiFClBrI $E, (C_1)$
(f) BF_4^- $E, 4C_3, 3C_2, 3S_4, 6\sigma_d, (T_d)$

7.4 (a) Orbitals: $E, \infty C_\infty, \infty\sigma_v, \infty S_\infty$
(b) Orbital p: $E, C_\infty, \infty\sigma_v$
(c) Orbital d_{xy}: $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), \sigma(xy), \sigma(xz), \sigma(yz), I$;
orbital d_{z^2}: $E, C_\infty, \infty C_2, \infty S_\infty, \infty\sigma_v, i, \sigma_h$.

7.5 (a) C_{3v}; (b) 2; (c) $3p_z$, $3p_y$.

7.6 (a) D_{3h}; (b) 2; (c) $3p_x$, $3p_y$.

7.7 SnF_4: T_d; SeF_4: C_{2v}; BrF_4^-: D_{4h}.

7.8 Según la teoría de RPECV, el $AsCl_5$ deberá tener una geometría de dipirámide trigonal con simetría D_{3h}.

7.9 (a) En el plano: A_1' es alargamiento simétrico; $2E'$ son modos consistentes de (i) alargamiento mayoritariamente asimétrico y (ii) deformación; (b) Perpendicular: A_2'' es la deformación dentro y fuera del plano.

7.10 (a) $\Gamma_{vib}: A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$. No hay modos que sean activos ni en IR ni en Raman. (b) $\Gamma_{vib}: A_1'$ (Raman) + $2E'$ (IR y Raman) + A_2'' (IR). Los modos E' son activos tanto en IR como en Raman.

7.11 De la tabla de caracteres, se puede ver directamente que cualquier modo que tenga una simetría A_2, B_1 o B_2, deberá ser inactivo tanto en espectroscopia IR como en Raman. Ejemplos de especies con simetría C_{6v} son los complejos con arenos de los elementos del Grupo 3, como el $[Tl(benceno)]^+$.

7.12 $A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$.

7.13 (a) B_1; (b) $T_1 + T_2$; (c) $A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$.

7.14 Γ_{vib}: A_1 (Raman) + E (Raman) + $2T_2$ (IR y Raman).

7.15 El PF_3 plano tiene una simetría D_{3h}. Las vibraciones son A_1' (Raman, polarizada) + $2E'$ (IR y Raman) + A_2'' (IR). El PF_3 piramidal tiene simetría C_{3v}. Las vibraciones son $2A_1$ (IR y Raman, polarizadas) + $2E'$ (IR y Raman). (b) Para la forma plana del B_2F_4 (D_{2h}), las vibraciones son: $3A_g$ (Raman, polarizada) + $2B_{2g}$ (Raman) + B_{3g} (Raman) + A_u (inactiva) + $2B_{1u}$ (IR) + B_{2u} (IR) + $2B_{3u}$ (IR). Para el B_2F_4 retorcido con un ángulo diedro de 90° (D_{2d}), las vibraciones son: $3A_1$ (Raman, polarizada) + B_1 (Raman) + $2B_2$ (IR y Raman) + $3E$ (IR y Raman).

Capítulo 8

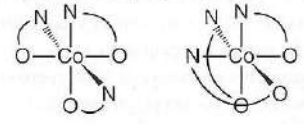
Autoevaluaciones

8.1 (a) *trans*; (b) *cis*.

8.2 (a) $[Pt(Cl)_2(OH_2)_2]$; (b) $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$; (c) $[Rh(en)_3]^{3+}$; (d) $[MnBr(CO)_5]$; (e) $[RhCl(PPh_3)_3]$.

8.3 Es posible formar los isómeros hidratados $[Cr(NO_2)(H_2O)_5]NO_2 \cdot H_2O$ y $[Cr(H_2O)_6](NO_2)_2$ debido a que son isómeros de conectividad con respecto al grupo NO_2. Un isómero más es $[Cr(ONO)(H_2O)_5]NO_2 \cdot H_2O$.

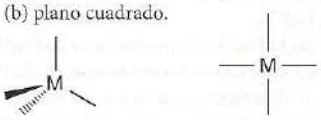
8.4



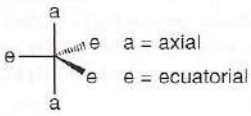
8.5 (a) Quiral; (b) no quiral; (c) no quiral.

Ejercicios

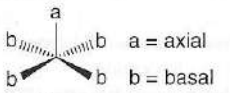
8.1 (a) tetraédrico: plano cuadrado:
(b) plano cuadrado.



8.2



Dipirámide trigonal



Pirámide de base cuadrada

8.3 (a)

Octaédrico Prismático trigonal

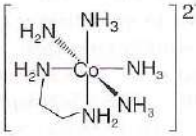
(b) Prismático trigonal.

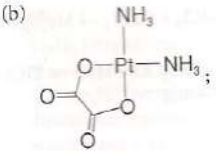
8.4 Un ligante monodentado puede enlazarse a un átomo metálico a través de un solo átomo; un ligante bidentado puede formar enlaces a través de dos átomos; un ligante tetradentado puede formar enlaces a través de cuatro átomos.

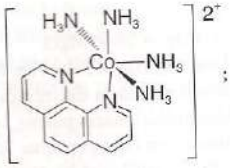
8.5 Los isómeros de conectividad surgen con los ligantes ambidentados, como en los casos del M-NCS y el M-SCN.

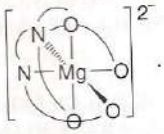
8.6 Sólo (b) y (c) pueden actuar como ligantes quelantes.

8.7 (a)



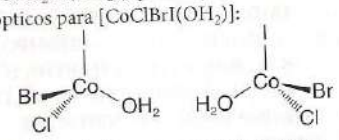
(b) 

(c) 

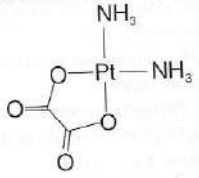
(d) 

8.8 Isómeros de ionización.

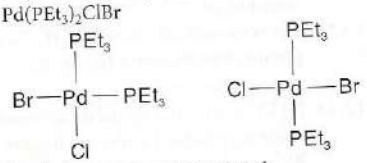
8.9 No hay isómeros con $[CoCl_2Br_2]^-$ ni con $[CoCl_2Br(OH_2)]$, pero hay dos isómeros ópticos para $[CoClBrI(OH_2)]$:



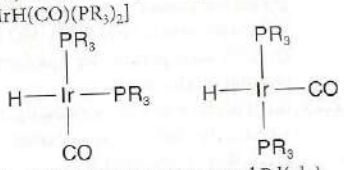
8.10 Hay un solo isómero para $Pt(ox)(NH_3)_2$



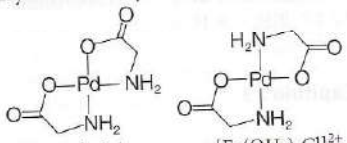
Hay isómeros *cis* y *trans* para el $Pd(PEt_3)_2ClBr$



Hay isómeros *cis* y *trans* para el $[IrH(CO)(PR_3)_2]$

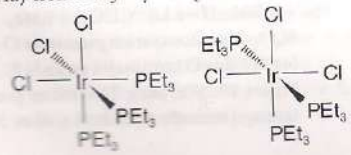


Hay isómeros *cis* y *trans* para el $Pd(gly)_2$

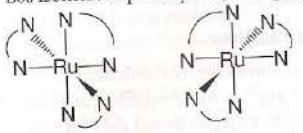


8.11 Hay un solo isómero para $[Fe(OH_2)_5Cl]^{2+}$

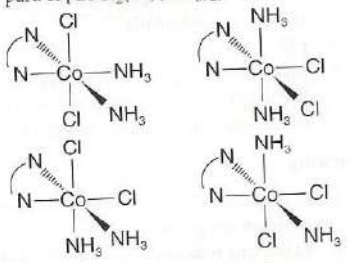
Hay isómeros *fac* y *mer* para $Ir(PEt_3)_3Cl_3$



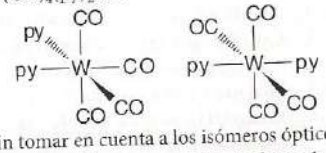
Los isómeros ópticos para $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ son



Los isómeros *cis*, *trans* e isómeros ópitcos para el $[CoCl_2(en)(NH_3)_2]^+$ son

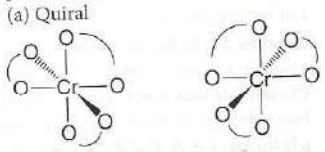


Los isómeros *cis* y *trans* para el $W(CO)_4(py)_2$ son



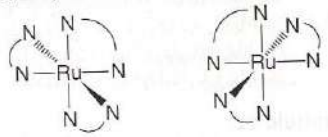
8.12 Sin tomar en cuenta a los isómeros ópticos, hay nueve isómeros posibles. Incluyendo a los isómeros ópticos, hay 15 isómeros posibles.

8.13 (a) Quiral



(b) No quiral. Dos planos de simetría: uno que atraviesa el plano de la molécula y otro perpendicular a este plano, bisectando los dos ligantes cloro y el ligante "en".

(c) No quiral. Dos planos de simetría: uno que está en el plano definido por los dos ligantes cloro y el átomo metálico y otro perpendicular a éste (a través del átomo metálico, bisectando los dos ligantes cloro).

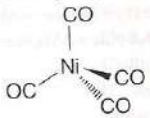


(d) Quiral.

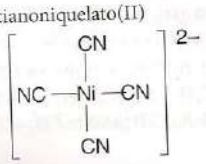
(e) No quiral. Un plano especular a través del metal, bisectando el ligante "dien".

(f) No quiral. Dos planos especulares: uno a través de los 3 átomos coordinantes del N y el átomo metálico, y el otro a través de los tres grupos nitro y el átomo metálico.

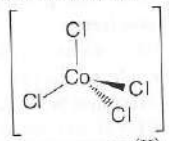
8.14 (a) Tetracarbonilníquel(0)



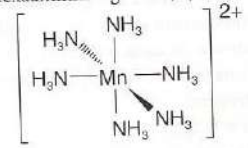
(b) Tetracianoniquelato(II)



(c) Tetraclorocobaltato(II)



(d) Hexaaminmanganeso(II)



8.15 (a) $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$; (b) $[Fe(OH_2)_6](NO_3)_3$; (c) *cis*- $[FeCl_2(en)_2]$; (d) $[Cr(NH_3)_5\mu\text{-}OH\text{-}Cr(NH_3)_5]Cl_5$.

8.16 (a) *cis*-tetraamindiclorocromo(III); (b) *trans*-diamintetraisotiocianatocromato(III); (c) bis(etilendiamin)oxalatocobalto(III).

Capítulo 9

Autoevaluaciones

9.1 (a) $Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$; (b) $NH_3(g) + BF_3(g) \rightarrow H_3NBF_3$; (c) $LiOH(s) + H_2(g) \rightarrow$ NR.

9.2 $Et_3SnH + CH_3Br \rightarrow Et_3SnCH_3 + HBr$.

Ejercicios

9.3 (a) H(+1), S(−2); (b) K(+1), H(−); (c) Re(+7), H(−); (d) H(+1), S(+6), O(−2); (e) H(+1), P(+1), O(−2).

9.4 Industria:
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
$C + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$
Laboratorio:
$2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
$NaH + CH_3OH \rightarrow NaOCH_3 + H_2$

9.5 (a) Revise con la figura 9.3; (b) Revise con la tabla 9.7; (c) Deficiente de electrones: Grupo 13; preciso en electrones: Grupo 14; ricos en electrones: del Grupo 15 al 17.

9.6 Gaseosa a temperatura y presión estándar.

9.7 El enlace O—H es más polar que el S—H. Por tanto, O—H ⊕ S es más fuerte que S—H ⊕ O.

9.8 (a) Hidruro de bario, salino; (b) silano, preciso en electrones, molecular; (c) amoniaco, rico en electrones, molecular; (d) arsano, igual que el amoniaco; (d) hidruro de paladio, metálico; (e) yoduro de hidrógeno, rico en electrones, molecular.

9.9 (a) $BaH_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + Ba(OH)_2$
(b) $HI + NH_3 \rightarrow NH_4I$
(c) $PdH_x \rightarrow PdH_{x-\delta} + \frac{1}{2}\delta H_2$
(d) $NH_3 + BMe_3 \rightarrow H_3NBMe_3$

9.10 Sólidos: BaH_2, $PdH_{0.9}$; Líquidos: ninguno; Gases: SiH_4, NH_3, AsH_3, HI; Conductores: PdH_x.

9.11 H_2Se, angular, C_{2v}; P_2H_4, piramidal alrededor de cada P, C_2; H_3O^+, piramidal, C_{3v}.

9.12 Reacción (b).

9.13 $(CH_3)_3SnH$, enlace Sn—H débil.

9.14 (a) $H_2O < H_2S < H_2Se$;
(b) $H_2Se < H_2S < H_2O$.

9.15 Combinación directa, $Pd + \frac{1}{2}x\,H_2 \rightarrow PdH_x$; protonación de una sal, $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4$; metátesis, $4BCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + LiAlCl_4$.

9.16 $BH_4^- \ll AlH_4^- > GaH_4^-$; AlH_4^-, el agente reductor más fuerte; $GaH_4^- + 4HCl \rightarrow GaCl_4^- + 4H_2$.

9.17 Todos los hidruros del Periodo 2 son volátiles, excepto el BeH_2; del Periodo 3, sólo el CaH_2 y el AlH_3 no son volátiles; los del Periodo 2 son generalmente termodinámicamente más estables.

9.18 Clatratos de agua. Kriptón contenido en una jaula de $(H_2O)_n$ con puentes de hidrógeno.

9.19 Véase la figura 9.7.

Capítulo 10

Autoevaluaciones

10.1 LiF 625 kJ mol^{-1}, NaF 535 kJ mol^{-1}; Li^+ es más pequeño que el Na^+, por lo que tiene una mayor entalpía de red.

10.2 (a) Na_2O 2636 kJ mol^{-1}, Na_2O_2 2309 kJ mol^{-1}, 327 kJ mol^{-1} de diferencia; (b) Rb_2O 2218 kJ mol^{-1}, Rb_2O_2 1980 kJ mol^{-1}, 237 kJ mol^{-1} de diferencia.

Ejercicios

10.1 (a) Un electrón de valencia, s^1; (b) todos tienen valores grandes y positivos de $E^\ominus$; (c) poca tendencia a actuar como ácido de Lewis y aceptar pares libres de los ligantes.

10.2

	$-\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})		$-\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})
LiF	625	LiCl	470
NaF	535	NaCl	411
KF	564	KCl	466
RbF	548	RbCl	458
CsF	537	CsCl	456

10.3 (a) $C_2H_5Cl + 2Li \rightarrow Li + LiCl$; (b) $(C_2H_5)_2Hg + 2Na \rightarrow 2NaC_2H_5 + Hg$

10.4 (a) Mg^{2+}; (b) K^+.

10.5 A = NaOH, B = Na_2O_2, C = Na_2O, D = $NaNH_2$, E = NaH.

10.6 En el LiF y el CsI el catión y el anión tienen radios similares. La solubilidad es menor si existe una mayor diferencia entre los radios del catión y el anión, como en el CsF y el LiI.

10.7 Los hidruros se descomponen en los elementos. La energía de red disminuye hacia abajo en un grupo conforme el radio del catión aumenta. Los carbonatos se descomponen en óxidos. La diferencia en la energía de red entre el carbonato y el óxido disminuye hacia abajo en un grupo, dando como resultado una mayor estabilidad.

10.8 Vea las figuras 3.22 y 3.24; Na^+ hexacoordinado, Cs^+ octacoordinado; diferente r^+/r^-.

10.9 Los grupos alquilo voluminosos conllevan a la polimerización: el metilo produce el tetrámero o el hexámero, el ^{t}Bu produce el monómero.

10.10 (a) $CH_3Br + Li \rightarrow Li(CH_3) + LiBr$; (b) $MgCl_2 + LiC_2H_5 \rightarrow M(C_2H_5)Br + LiBr$; (c) $C_2H_5Li + C_6H_6 \rightarrow LiC_6H_5 + C_2H_6$.

Capítulo 11

Autoevaluaciones

11.1 (a) Covalente; (b) iónico.

11.2 El Mg^{2+} es más pequeño que el Ba^{2+}. Por tanto, entalpía de red del MgO_2 es mayor que la del BaO_2.

11.3 CaO 3475 kJ mol^{-1}, CaO_2, 3035 kJ mol^{-1}, tendencia confirmada.

11.4 pH = 11.3.

11.5 MgF_2: 2991 kJ mol^{-1}, que superará a la energía de hidratación y reducirá la solubilidad,comparada con la del $MgCl_2$.

Ejercicios

11.1 El pequeño radio del Be tiene un poder de polarización grande.

11.2 Existe una relación diagonal entre el Be y el Al, que proviene de sus radios atómicos similares.

11.3 A = $M(OH)_2$, B = MCO_3, C = MC_2, D = MCl_2.

11.4 $CaCO_3{\cdot}MgCO_3(s) \rightarrow 2MgO(s) + 2CaO(s) + 2CO_2(g) \xrightarrow{FeSi} \frac{1}{2}Ca_2SiO_4(s) + Mg(l)$.

11.5 $3BaO(s) + 2Al(s) \rightarrow 3Ba(l) + Al_2O_3(s)$.

11.6 El $Mg(OH)_2$ es poco soluble y es ligeramente básico; el $Ca(OH)_2$ es más soluble y, por tanto, moderadamente básico; el $Ba(OH)_2$ es soluble y, por tanto, muy básico. Es incluso un veneno.

11.7 Los hidróxidos del Grupo 1 son más solubles, por lo que dan mayores concentraciones de OH^-.

11.8 Las sales de los iones con carga +2 tienen baja solubilidad. El agua es dura debido a la formación de $CaCO_3$ a partir de $CaHCO_3$ que se forma al calentar y a la precipitación del $CaSO_4$.

11.9 $BaCl_2$ covalente; MgI_2 covalente; BaF_2 iónico.

11.10 El C_2H_5MgBr será tetraédrico con dos moléculas de disolvente coordinadas al magnesio. El grupo orgánico voluminoso en el 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2MgBr$ da lugar a un número de coordinación de dos.

11.11 (a) $MgCl_2 + 2\,LiC_2H_5 \rightarrow 2\,LiCl + Mg(C_2H_5)_2$; (b) $Mg + (C_2H_5)_2Hg \rightarrow Mg(C_2H_5)_2 + Hg$; (c) $Mg + C_2H_5HgCl \rightarrow C_2H_5MgCl + Hg$.

Capítulo 12

Autoevaluaciones

12.1 $H_3B{:}OEt_2 + CH_2CH_2 \rightarrow H_2BCH_2CH_3 + Et_2O$, $LiBH_4 + NH_4Cl \rightarrow LiCl + H_2 + H_3B{:}NH_3$.

12.2 (a) $BCl_3 + 3EtOH \rightarrow B(Oet)_3 + 3\,HCl$; (b) $BCl_3 + NC_5H_5 \rightarrow Cl_3BNC_5H_5$; (c) $BBr_3 + F_3BNMe_3 \rightarrow Br_3BNMe_3 + BF_3$.

12.3 $3NMeH_2 + 3BCl_3 \rightarrow MeN_3B_3Cl_3 + 6\,HCl$; $Me_3N_3B_3Cl_3 + 3MgMeBr \rightarrow Me_3N_3B_3Me_3 + 3MgBrCl$.

12.4 7 pares.

12.5 14, *aracno*.

12.6 $2[B_{10}H_{13}]^- + Al_2Me_6 \rightarrow 2[B_{10}H_{11}AlMe]^- + 4CH_4$.

12.7 $1,2\text{-}B_{10}C_2H_2 + 2LiBu \rightarrow 1,2\text{-}B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2C_4H_{10}$; $1,2\text{-}B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2SiMe_2Cl_2 \rightarrow 1,2\text{-}B_{10}C_2H_{10}(SiMe_2Cl)_2 + 2LiCl$.

12.8 (a) $(Me)_2SalCl_3 + GaBr_3 \rightarrow Me_2SgaBr_3 + AlCl_3$; (b) $2TlCl_3 + CH_2CO + H_2O \rightarrow TlCl + CO_2 + 4H^+ + 4Cl^-$.

Ejercicios

12.1 $B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$.

12.2 (a) plano trigonal, el enlace Fπ-Bπ remueve la eficiencia electrónica; (b) dímero con enlaces puente 2*c*2*e*; (c) dímero con enlaces puente 3*c*2*e*.

12.3 $BF_3 < BCl_3 < AlCl_3$; (a) $BF_3N(CH_3)_3 + BCl_3 \rightarrow BCl_3N(CH_3)_3 + BF_3$; (b) $BH_3CO + BBr_3 \rightarrow$ NR.

12.4 $Na[TlBr_4]$.

12.5 A = B_2H_6, B = $B(OH)_3$, C = B_2O_3.

12.6 No, $B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O_2$.

12.7 $BCl_3 + Hg \rightarrow B_2Cl_4 + HgCl_2$ (descarga eléctrica), $B_2Cl4 + C_2H_4 \rightarrow Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$, $3Cl_2BCH_2CH_2BCl_2 + 4AsF_3 \rightarrow 3F_2BCH_2CH_2BF_2 + 4AsCl_3$.

12.8 (a) $2NaBH_4 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2NaHPO_4 + B_2H_6$, $B_2H_6 + THF \rightarrow 2H_3BTHF$, $H_3BTHF + 2C_2H_4 \rightarrow 3BEt_3 + THF$; (b) BH_3THF (de arriba) + $Et_3N \rightarrow Et_3NBH + THF$.

12.9 Trabaje con la figura 12.2; dos átomos de boro están más cercanos al observador en esta orientación.

12.10 B_6H_{10} *nido* boranos más estables que los *aracno* (B_6H_{12}).

12.11 (a) $2B_5Hg(l) + 12O_2(g) \rightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(g)$; (b) el sólido se depositaría dentro del motor.

12.12 (a) *nido*; (b) un esqueleto de 12 pares electrónicos.

12.13 Vea la síntesis del *closo*-$B_{10}C_2H_{12}$, seguida por un rompimiento básico y una reacción con $FeCl_2$.

12.14 (a) Un arreglo hexagonal de átomos en láminas apiladas; láminas de B sobre N en BN, el C compensa al C en grafito; (b) el grafito reacciona con Na y Br_2, el BN no; (c) una diferencia HOMO-LUMO grande en el BN no le permite ser una fuente o un receptor de electrones.

12.15 (a) $3PhNH_2 + 3BCl3 \rightarrow Ph_3N_3B_3Cl_3 + 6HCl$; (b) $Ph_3N_3B_3Cl_3 + 3NaBH_4 \rightarrow Ph_3N_3B_3H_3 + 3NaBH_3Cl$.

12.16 Revise la tabla 12.4 y la estructura 28.

12.17 $B_2H_6 < B_5H_9 < B_{10}H_{14}$.

Capítulo 13

Autoevaluaciones

13.1 (a) Los electrones se añaden al enlace π; (b) los electrones son atraídos del enlace π.

13.2 CH_4 16 kJ mol^{-1}, SiH_4 + 39 kJ mol^{-1}.

13.3 $^{13}CO + 2MnO_2 \rightarrow {}^{13}CO_2 + Mn_2O_3$, $^{12}CO_2 + LiBMe_3H \rightarrow Li[^{13}CHO_2] + BMe_3$. $Si_4O_{12}^{n-}$ cíclico con un puente de O entre los Si y dos O terminales en cada Si.

13.5 Figura 10.29(a) tiene 24 vértices; por tanto, el número total de Si y Al es 24.

Ejercicios

13.1 Todas tetraédricas.
13.2 Mayor entalpía de enlace C—F.
13.3 (a) $[Me_4N]^+$ tetraédrico, $[SiF_5]^{1-}$ dipirámide trigonal; (b) flúores ecuatoriales y axiales.
13.4 A: $SiCl_4$, B: $SiRCl_3$, C: $RSi(OH)_3$, D: RSiOSiR, E: SiR_4, F: SiO_2.
13.5 (a) +4 es más estable para los elementos más ligeros, +2 es más estable para Sn y Pb; (b) (i) $Sn^{2+} + PbO_2 + 4\,H^+ \rightarrow Sn^{4+} + Pb^{2+} + H_2O$; (ii) $2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$.
13.6 (i) 1.32 V; (ii) 1.08 V.
13.7 $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$; $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$.
13.8 (a) E_g: C > Si > Sn ≈ 0; (b) aumenta.
13.9 Revise con la figura 13.11.
13.10 (a) grafito + K(am) → KC_8; (b) C calentado con Cu → CuC_2; (c) $8K(g) + C_{60} \rightarrow K_8C_{60}$.
13.11 $K_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O + CO_2$, $Na_2SiO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + SiO_2{\cdot}H_2O$ (gel de sílice).
13.12 Cadenas lineales de jadeíta, de $(SiO_3^{2-})_n$; kaolenita en capas vea figura 10.14.
13.13 (a) 48 puentes de O; (b) vea figura 13.17.

Capítulo 14

Autoevaluaciones

14.1 Según la interpretación de la teoría de RPECV, el Bi tricoordinado deberá tener un par no compartido en el Bi.
14.2 La reacción produce Na metálico, que es muy reactivo. Éste reacciona con KNO_3 y SiO_2 para producir silicatos no reactivos.
14.3 La dimetilhidrazina entra en ignición espontáneamente, no es un gas y no se necesita licuar, y produce menor cantidad de CO_2.
14.4 Debido a que la electronegatividad aumenta a lo largo de un periodo, el azufre debe ser el agente oxidante más fuerte.
14.5 La reacción que se emplea para sintetizar hidroxilamina probablemente implica el ataque del HSO_3^- (que actúa como una base de Lewis) sobre el NO_2^+ (que actúa como un ácido de Lewis). Debido a que el estado de oxidación formal del átomo de N cambia de +3 a +1, este proceso también puede verse como una reacción redox.
14.6 4 átomos de P.
14.7 El polidiclorofosfaceno puede convertirse a otros polifosfacenos mediante sustitución nucleofílica.

Ejercicios

14.1 Revise la tabla periódica en la contraportada de este libro. El bismuto presenta un fuerte efecto del par inerte.
14.2 (a) $2Ca(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$, seguida de $P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$, luego por $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$; (b) grado fertilizante; (c) alto costo energético para la preparación de P_4.
14.3 (a) $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$, $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$; (b) $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$; (c) es más barato producir H_2 que Li.
14.4 El NCl_3 es altamente inestable, no el NCl_5; PCl_3 y PCl_5 son estables.
14.5 (a) tetraédrico; (b) sube y baja (balancín); (c) dipirámide trigonal.
14.6 (a) y (b), véase 14.2(a); (c) $2H_3PO_4 + 3CaCl_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl$.
14.7 (a) $4NH_3 + 7O_2 \rightarrow 6H_2O + 2NO_2$, $NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + 2NO_2$; (b) $2NO_2 + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O$; (c) $NO_3^- + 2HSO_3^- + H_2O \rightarrow NH_3OH^+ + SO_4^{2-}$, $NH_3OH^+ + OH^- \rightarrow NH_2OH + H_2O$; (d) $NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$.
14.8 $P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$; P_4 no es el alótropo más estable.
14.9 Revise con la figura 14.6. El Bi(V) es rápidamente reducido; las especies oxo de Bi(III), P(III) y P(V) son mucho menos susceptibles a las reacciones redox.
14.10 Más rápido: se forma el buen electrófilo NO^+ y los mecanismos proceden vía el ataque del NO^+ sobre los nucleófilos.
14.11 La ley de rapidez contiene el término $p(NO)^3$, y por tanto a una baja presión parcial, el NO no se oxida rápidamente.
14.12 (a) $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$; (b) $PCl_5 + 8H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 10HCl$; (c) $PCl_5 + AlCl_3 \rightarrow [PCl_4][AlCl_4]$; (d) $3PCl_5 + 3NH_4Cl \rightarrow N_3P_5Cl_6 + 12HCl$.
14.13 $E^\ominus$ = +0.839 V, el H_3PO_4 es un agente oxidante útil.
14.14 A = $AsCl_3$, B = $AsCl_5$, C = AsR_3, D = AsH_3.
14.15 A = NO_2, B = HNO_3, C = NO, D = N_2O_4, E = NO, F = NH_4^+.
14.16 El isómero *cis* da dos señales de ^{19}F; el isómero *trans* sólo da una señal.
14.17 N_2O_4, NO, N_2O, NH_3OH^+, $H_4P_2O_6$, P.

Capítulo 15

Autoevaluaciones

15.1 Tanto el Br^- como el Cl^- son catalizadores potenciales.
15.2 (a) Para el SO_3 vea las formas resonantes de la especie isoelectrónica NO_3^-, D_{3h}; (b) El SO_3F^- es isoelectrónico con el XO_4^{n-}, tabla 2.1, C_{3v}.
15.3 Todos excepto el $Mn(OH)_2$.
15.4 No reacciona.

Ejercicios

15.1 Ácidos: CO_2, SO_3, P_2O_5. Neutros: CO. Básicos: MgO, K_2O. Anfóteros: Al_2O_3.
15.2 (a) +1.068 V; (b) el Cr^{2+} no es un buen catalizador para la desproporción del H_2O_2; (c) +1.64 V, mayor tendencia a la desproporción que el H_2O_2.
15.3 O—H ⊕ S y el enlace OH más polar.
15.4 (a) en; (b) en.
15.5 Más reductor SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_8^{2-}$ más oxidante.
15.6 (a) $Te(OH)_6$; SO_4^{2-}; (b) El grande Te(VII) acomoda más ligantes y es menos ácido.
15.7 $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$.
15.8 Fe^{3+}, Co^{3+}.
15.9 SF_4^+ pirámide trigonal; BF_4^- tetraédrico.
15.10 (a) $SF_4 + (CH_3)_4NF \rightarrow [(CH_3)_4N]^+[SF_5]^-$; (b) pirámide cuadrada; (c) hay dos ambientes para el F.
15.11 A = S_2Cl_2, B = S_4N_4, C = S_2N_2, D = $K_2S_2O_3$, E = $S_2O_6^{2-}$, F = SO_2.

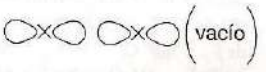
Capítulo 16

Autoevaluaciones

16.1 Desde el punto de vista termodinámico, se pueden utilizar tanto el SO_2 como el Sn^{2+}. Sin embargo, la separación de los compuestos oxidados del primero del producto es mucho más fácil, además de que el S es mucho más barato que el Sn.
16.2 Piramidal, C_s.
16.3 I_3^-, IBr_2^-, Br_3^-, átomos centrales hipervalentes.
16.4 En medio ácido, F_2 y Cl_2. La reacción con el F_2 es rápida.

Ejercicios

16.1 Revise la tabla 12.1; F_2 tiene un color amarillo verdoso claro; Cl_2, amarillo verdoso; Br_2, café; I_2, violeta en fase gas o disuelto en hidrocarburos. Los gases nobles son incoloros.
16.2 El Br_2 o el I_2, por oxidación de los halogenuros en disolución, con Cl_2; Cl_2, por electrólisis acuosa; F_2, por electrólisis no acuosa. Véanse las páginas 407-408.
16.3 Revise la figura 16.3; $Cl_2 + OH^- \rightarrow HClO + Cl^-$
16.4



Cada uno de los lóbulos vacíos que están en los extremos aceptan electrones de las moléculas donadoras.
16.5 (a) Entre las moléculas del NH_3 hay enlaces de hidrógeno; (b) la alta electronegatividad del F decrece la basicidad del N.
16.6 (a) $NCCN + 2OH^- \rightarrow NCO^- + CN^- + H_2O$; (b) $2SCN^- + MnO_2 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + (SCN)_2 + 2H_2O$; (c) C_{3v}.
16.7 (a) $[(CH_3)_4N][IF_4]$; (b) IF_3 tiene una forma de T; Me_4N^+, tetraédrica; IF_4^+, cuadrada plana. (c) dos, uno.
16.8 Bipirámide trigonal, piramidal, octaédrica.
16.9 $[ClF_4][SbF_6]$
16.10 MCl_4F_2 *cis* 1 ambiente, *trans* 1 ambiente; MCl_3F_3 *fac* 1 ambiente, *mer* 2 ambientes cuya relación de intensidades será de 1:2.
16.11 (a) Octaédrico, dipirámide trigonal; (b) $IF_7 + SbF_5 \rightarrow [IF_5][SbF_6]$.
16.12 (a) Fuerte; (b) sin cambio; (c) débil.
16.13 (a) No, el Sb está en su máximo estado de oxidación; (b) explota: el CH_3OH funciona como un agente reductor, y el BrF_5 es un agente oxidante fuerte; (c) Br_3 puede ser oxidado, pero probablemente no es explosivo; (d) explosivo, S_2Cl_2 se oxida fácilmente.
16.14 $Br_3^- + I_2 \rightarrow 2IBr + Br^-$.
16.15 Los cationes voluminosos estabilizan a los aniones voluminosos inestables.

16.16 El ClO_2 es un radical angular; I_2O_5 tiene un puente oxo entre dos IO_2.
16.17 El $HBrO_4$ es más ácido pero menos estable que el H_5IO_6.
16.18 (a) El potencial de reducción aumenta conforme el pH disminuye;
(b) a $E^{\ominus}$ (pH = 7) = 0.78 V vs $E^{\ominus}$ (pH = 0) = +1.20 V.
16.19 La reducción del oxoanión está más favorecida debido a que los protones se consumen en la semirreacción.
16.20 Los enlaces I—O del ácido peryódico son más lábiles.
16.21 (a) ClO_2^-; (b) ClO^-.
16.22 (a) y (b) porque tienen cationes reducibles asociados a un anión muy oxidante, el ClO_4^-.
16.23 (a) No; (b) sí; (c) sí; (d) no.

Capítulo 17

Autoevaluaciones

17.1 $2XeO_4^{2-} \rightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2$, $2XeO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2Xe + 4OH^- + 3O_2$, dos reacciones independientes (desproporción del xenato y oxidación del agua); su relación depende de las condiciones.

Ejercicios

17.1 Porque el He tiene la velocidad suficiente como para escapar de la atmósfera.
17.2 (a) He; (b) Xe; (c) Ar
17.3 (a) $Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$ con luz solar;
(b) $Xe + 3F_2 \rightarrow XeF_6$ con una presión alta de F_2, a 300° C;
(c) $XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$.
17.5 (a) XeF_4 (plano cuadrado); (b) XeF_2 lineal; (c) XeO_3 piramidal; (d) IF^+.

Capítulo 18

Autoevaluaciones

18.1 V(V), VO_2^+
18.2 Tiene una estructura en capas con una débil interacción de van der Waals entre capas.
18.3 $Re_3Cl_9(PPh_3)_3$; un triángulo de Re_3 con cloros puente y terminales y un PPh_3 en cada Re.

Ejercicios

18.1 Vea la tabla periódica, C: Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}; O: Cr, Mn; N: Fe, Co, Ni, Cu, Zn.
18.2 El enlace metal-metal se vuelve más fuerte conforme se desciende en un grupo debido a que los orbitales *d* se vuelven más grandes. Además, se necesita más energía para evaporar a los átomos más pesados.
18.3 Al descender los estados de oxidación más altos se vuelven más estables. Vea el Apéndice 3.
18.4 (a) $Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$ (el estado de oxidación +2 es más estable hacia la derecha de una serie del bloque *d*);
(b) $2CrO_4^{2-} + 2MoO_2 + 2\,OH^- \rightarrow Cr_2O_3 + 2MoO_4^{2-} + H_2O$ (la estabilidad del estado de oxidación más alto aumenta conforme se desciende en un grupo);
(c) $6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O \rightarrow 6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+$ (el máximo estado de oxidación es menos estable al ir de derecha a izquierda en una serie 3*d*).
18.5 (a) Ni^{2+}; (b) para el mismo número de oxidación, los iones metálicos se vuelven más blandos conforme se va hacia la derecha en una serie *d*;
(c) $Ni^{2+} + H_2S \rightarrow NiS + 2H^+$.
18.6 (a) Vea la tabla periódica; (b) del TiF_2 hasta el NiF_2; (c) Sc, Y y los lantánidos, Zr y Hf, Nb y Ta, Mo y W, Tc y Re; un ejemplo es el Mo_6Cl_{12}.
18.7 (a) *cis*-$[Ru^{II}LCl(OH_2)]^+ + OH^- \rightarrow$ *cis*-$[Ru^{III}LCl(OH)]^+ + H_2O + e^-$ (*e* puede ser transferido a un electrodo que mantiene el potencial en el sistema). Los estados de oxidación más altos promueven acidez, así que el $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ es más ácido que el $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$.
18.8 (a) NR;
(b) $6MoO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow [Mo_6O_{19}]^{2-} + 5H_2O$;
(c) $3ReCl_5 + 2MnO_4^- + 8H_2O \rightarrow 3ReO_4^- + 2MnO_2 + 16H^+$;
(d) $6MoCl_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [H_3O]_2[Mo_6Cl_{14}]$;
(e) $2TiO + 6HCl \rightarrow 2Ti^{3+} + H_2 + 2H_2O + 6Cl^-$;
(f) $Hg^{2+} + Cd \rightarrow Hg + Cd^{2+}$.
18.9 (a) *trans*-octaédrico (d^2); (b) *cis*-octaédrico (d^0); (c) *trans*-octaédrico (d^2); (d) pirámide cuadrada.
18.10 Iónicos o lineodivisionales: NiI_2, $NbCl_4$, FeF_2; más covalente: PtS; con enlaces M—M: WCl_2.
18.11 (a) $\sigma^2\,\pi^4\,\delta^2$, O.E. = 4; (b) $\sigma^2\,\pi^4\,\delta^2$, O.E. = 4; (c) $\sigma^2\,\pi^4\,\delta^2\,\delta^{*2}\,\pi^{*2}\,\sigma^{*2}$, O.E. = 0.
18.12 Los estados de oxidación más altos son más estables conforme se desciende en un grupo.

Capítulo 19

Autoevaluaciones

19.1 Alto espín, energía de estabilización del campo de los ligantes (EECL) = $0.4\Delta_O$, bajo espín, EECL = $2.4\Delta_O$.
19.2 $t_{2g}^3 e_g^2$.
19.3 Debido al incremento lineal de la entalpía de red del Mn al Zn, se podría esperar que el FeF_2 tuviera una entalpía de red de 2821 kJ mol^{-1}, CoF_2 2862 kJ mol^{-1} y NiF_2 2903 kJ mol^{-1}. La observación de entalpías de red más grandes se puede explicar por el valor las energías de estabilización del campo de los ligantes de $0.4\Delta_O$, $0.8\Delta_O$ y $1.2\Delta_O$, respectivamente.
19.4 Las diferencias en la región de 6-8 eV muestran que el complejo de hierro tiene dos orbitales coleculares con un carácter predominante metálico de energía semejante (correspondiente a los orbitales t_{2g}), mientras que el complejo de magnesio tiene orbitales moleculares de energías muy diferentes: esto puede ser atribuido a la ausencia de electrones *d* en el Mn(II).
19.5 ^1F y ^3F.
19.6 (a) ^3P; (b) ^2D.
19.7 $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ y $^1T_{2g}$, ^1Eg.
19.8 17 500 cm^{-1} y 22 400 cm^{-1}.
19.9 $^4A_{2g}$ a ^2E_g, $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, ligante.

Ejercicios

19.1 (a) t_{2g}^6, $2.4\Delta_O$; (b) $t_{2g}^4 e_g^2$, $0.4\Delta_O$; (c) t_{2g}^5, Δ_O; (d) t_{2g}^3, $1.2\Delta_O$; (e) t_{2g}^6, $2.4\Delta_O$; (f) $e^3 t_2^3$, $0.6\Delta_T$; (g) $e^4 t_2^6$, 0.
19.2 No; H^-, donador σ fuerte sin interacción π; PPh_3, donador σ débil y aceptor π.
19.3 (a) 0; (b) 4.9; (c) 1.7; (d) 3.9; (e) 0; (f) 4.9; (g) 0.
19.4 Amarillo, rosa y azul, respectivamente.
19.5 (a) $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$; (b) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$; (c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (d) $[Re(CN)_6]^{3-}$; (e) $[CoCl_4]^{2-}$.
19.6 Véase la figura 19.6 y la discusión asociada.
19.7 Perclorato: plano cuadrado $(d_{xz}, d_{yz})^4$ $d_{xy}^2 d_{z^2}^2$ diamagnético; tiocianato: aproximadamente octaédrico $t_{2g}^6 e_g^2$ con dos electrones desapareados en e_g.
19.8 Octaédrico distorsionado.
19.9 Distorsión de Jahn-Teller del estado excitado.
19.10 (a) ^6S; (b) ^3F; (c) ^2D; (d) ^3P.
19.11 (a) ^3F; (b) ^5D; (c) ^6S.
19.12 (a) ^2S; (b) ^3P (basal), ^1D, ^1S.
19.13 B^+: ^1S; Na: ^2S; Ti^{2+}: ^3F; Ag^+: ^1S.
19.14 $B = 861$ cm^{-1}, $C = 3168$ cm^{-1}.
19.15 d^6, $^1A_{1g}$; d^1, $^2T_{2g}$; d^5, $^6A_{1g}$.
19.16 (a) $B \approx 770$ cm^{-1}, $D_O \approx 8500$ cm^{-1};
(b) $B \approx 720$ cm^{-1}, $D_O \approx 10\,750$ cm^{-1}.
19.17 $^5T_{2g}$
19.18 Débil: transición del campo de los ligantes (CL) prohibida por el espín; mediana: transición CL permitida por el espín; fuerte: transición CT.
19.19 El $[FeF_3]^{3-}$ d^5 no tiene transiciones del campo de los ligentes permitidas por el espín; el $[CoF_6]^{3-}$ tiene $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, que está permitida por el espín
19.20 CN^- produce un complejo más covalente.
19.21 Dos bandas del campo de los ligantes permitidas por el espín, una banda del campo de los ligantes prohibida por espín y una banda LMCT, respectivamente.
19.22 El Fe^{3+} d^5 de alto espín sólo tiene bandas del campo de los ligantes prohibidas por espín.
19.23 $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$: bandas del campo de los ligantes, que son débiles; CrO_4^-: bandas LMCT, permitidas.
19.24 a_{1g}; (a) d_{xz}, d_{yz}; (b) d_{z^2}, (c) el más bajo *xy*; (*xz*, *yz*), z^2, $x^2 - y^2$.
19.25 El Mn(VII) es un d^0 y no tiene bandas del campo de los ligantes.
19.26 Las dos bandas LMCT son a t_{2g} y e_g. La diferencia es Δ_T, es decir, 13 700 cm^{-1}.
19.27 Banda de CT metal-metal.

Capítulo 20

Autoevaluaciones

20.1 Un aumento del LFSE para el complejo de alto espín que esté coordinado al máximo.

20.2 5.1 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

20.3 El $[PtCl_4]^{2-}$ reacciona con PPh_3 y luego con NH_3 para dar primero $[PtCl_3PPh_3]^-$ y luego *trans*-$[PtCl_2NH_3PPh_3]$; El $[PtCl_4]^{2-}$ reacciona con NH_3 y luego el PPh_3 para dar $[PtCl_3NH_3]^-$ y luego *cis*-$[PtCl_2NH_3PPh_3]$.

20.4 $K_E \approx 1$, $k = 1.2 \times 10^2\ s^{-1}$.

20.5 2 *cis* a 1 *trans*.

20.6 $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, $k = 2.93 \times 10^3\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, $k = 3.12 \times 10^7\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; $[Ru(bipy)_3]^{3+}$, k) $8.23 \times 10^{15}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

Ejercicios

20.1 El valor para las constantes de formación de cada etapa bajan de la 1 a la 4, como sería de esperarse según la base estadística. Sin embargo, la constante de formación de la quinta etapa es sustancialmente menor, lo que sugiere un cambio de coordinación. De hecho, lo que sucede es que se forma el ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ plano cuadrado, así que ya no ocurre ninguna coordinación subsiguiente.

20.2 La comparación más notoria es log β_2 (7.65) de la reacción con el amoniaco, con log K_{fl} (10.72) para la reacción con "en". El valor para la reacción con "en" es sustancialmente más alto, indicando la formación más favorable de un complejo que puede ser atribuida al efecto quelato. También se puede llevar a cabo una comparación entre las constantes de formación de la tercera y cuarta etapas con amoniaco (5.02) y la segunda con el "en" (9.31).

20.3 Mecanismo disociativo.

20.4 La rapidez de los procesos asociativos depende de la identidad del ligante entrante y, por tanto, no es una propiedad inherente del $[M(OH_2)_6]^{n+}$.

20.5 *d*.

20.6 Rapidez = $k[Mn(OH_2)_6^{2+}][X^-]/(1 + K_a[X^-])$; varía X^-.

20.7 Enlaces covalentes más fuertes que pueden ser rotos por estados de oxidación más altos y metales más pesados.

20.8 Los grupos metilo proveen impedimento estérico para el ataque nucleofílico.

20.9 El paso determinante de la reacción parece ser asociativo.

20.10 Sí, un intermediario A favorecido.

20.11 La reacción entre el $[PtCl_4]^{2-}$ con NH_3 y luego con NO_2^- produciría $[PtCl_3NH_3]^-$ y luego el *cis*-$[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$, mientras que la reacción del $[PtCl_4]^{2-}$ con NO_2^- y luego con NH_3 produciría $[PtCl_3NO_2]^-$ y luego *trans*-$[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$.

20.12 (a) Disminución de la rapidez; (b) disminución de la velocidad; (c) disminución de la velocidad; (d) aumento de la velocidad.

20.13 La trayectoria de la base conjugada con OH^-; se requiere de acidez de Brønsted para la trayectoria de la base conjugada.

20.14 (a) *cis*-$[PtCl_2(PR_3)_2]$; (b) *trans*-$[PtCl_2(PR_3)_2]$; (c) *trans*-$[PtCl_2(NH_3)(py)]$.

20.15 $[Ir(NH_3)_6]^{3+} < [Rh(NH_3)_6]^{3+} < [Co(NH_3)_6]^{3+} < [Ni(OH_2)_6]^{2+} < [Mn(OH_2)_6]^{2+}$.

20.16 (a) Disminuye; (b) disminuye; (c) poco efecto; (d) disminuye.

20.17 Mecanismo de reacción disociativo.

20.18 La reacción de esfera interna procederá a través de un complejo con puentes de N_3^-.

20.19 Mecanismo de esfera interna.

20.20 $[W(CO)_5(NEt_3)]$ 0.4; campo de los ligantes.

20.21 (a) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, $k = 4.53 \times 10^3\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $k = 1.41 \times 10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; aunque la reducción del complejo de Ru está termodinámicamente más favorecida que la reducción del complejo de Co, es más rápida.

20.22 250 nm.

20.23 El paso determinante de la reacción es la disociación del SMe_2.

Capítulo 21

Autoevaluaciones

21.1 No, tendría 20 electrones.

21.2 Pt(II), 16 electrones.

21.3 Dibromocarbonilmetilbis(trifenilfosfin) iridio(III).

21.4 $Fe(CO)_5$ tendrá una mayor frecuencia de alargamiento de CO y un enlace M—C más largo.

21.5 (a) El η^6-C_7H_8 provee 6 electrones, al igual que lo hace el formalmente neutro átomo de Mo. Cada carbonilo provee otros 2 electrones, dando un total de 18. (b) el grupo η^7-$C_7H_7^+$ provee 6 electrones, dando un átomo de Mo formalmente neutro y tres grupos carbonilo que proveen seis electrones, dando un total de 18 electrones.

21.6 La ruptura reductiva del $[Mn_2(CO)_{10}]$ con Na producirá $[Mn(CO)_4]^-$, que reaccionará con MeI para dar $[MeMn(CO)_5]$. La subsiguiente reacción con PPh_3 producirá una reacción de inserción migratoria, con lo que se obtendrá el producto deseado.

21.7 Sólo carbonilos puente.

21.8 Sólo un pequeño cambio de carga: el electrón que se pierde proviene del HOMO, que tiene un fuerte carácter de no enlace.

21.9 CVE = 60; Fe_4 tetraédrico con Cp en cada vértice, CO en cada cara.

21.10 Es preferible el $P(CH_3)_3$ debido a que tiene menor demanda estérica.

21.11 *Los compuestos con fluorenilo son más* reactivos que los de indenilo debido a que tienen dos formas aromáticas resonantes cuando se enlazan en el modo η^3.

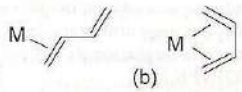
21.12 El reactivo inicial de paladio hexacoordinado es una especie de Pd(IV) de 18 electrones. El producto tetracoordinado es una especie de Pd(II) a 16 electrones. La disminución tanto en el número de coordinación como en el número de oxidación en 2 unidades identifica la reacción como una eliminación reductiva.

21.13 El grupo etilo en el $[Pt(PEt_3)_2(Et)(Cl)]$ es susceptible de una β-eliminación de hidruro, mientras que el grupo metilo en el $[Pt(PEt_3)_2(Me)(Cl)]$ no lo es.

Ejercicios

21.1 (a) Pentacarbonilhierro(0), 18; (b) decacarbonildimanganeso(0), 18; (c) hexacarbonilvanadio(0), 17, fácilmente reducible; (d) tetracarbonilferrato(-2), 18; (e) tris(pentametilciclopentadienil)lantano(III), 18; (f) aliltricarbonilclorohierro(II), 18; (g) tetracarboniltrietilfosfinhierro(0); (h) dicarbonilmetiltrifenilfosfinrodio(I), 16, plano cuadrado; (i) clorometilbis(trifenilfosfin)paladio(II), 16, plano cuadrado; (j) ciclopentadieniltetrafenilciclobutadienilcobalto(I), 18; (k) dicarbonilciclopentadienilferrato(0), 18; (l) bencenicloheptatriencromo(0), 18; (m) triclorobisciclopentadieniltántalo(V), 18; (n) ciclopentadienilnitrosilníquel(0), 18.

21.2



(a) (b)

21.3 (a) η^2; (b) η^1, η^3, η^5; (c) η^2, η^4, η^6; (d) η^2, η^4; (e) η^2, η^4, η^6, η^8.

21.4 (a) sándwich a 16e; (b) 18e; (c) 18e.

21.5 Combinación directa, carbonilación reductiva. Cinéticas.

21.6 Fe + 5CO (alta presión) → $Fe(CO)_5$; difos + $Fe(CO)_5$ → $Fe(CO)_3$(difos) + 2CO.

21.7 C_S (3); C_{3v} (2); D_{3h} (1).

21.8 (a) PF_3 ligante aceptor π: aumenta ν(CO) con respecto a PMe_3 (ligante donador σ); (b) Cp* es un donador más fuerte, por lo que hay una menor η(CO).

21.9 Un triángulo de Ni_3 con ápices de Cp, CO arriba y abajo del triángulo de níquel y colineales; $18\frac{1}{3}$e por átomo de Ni; las desviaciones de la regla de los 18 electrones son comunes en el Grupo 10.

21.10 (b) Reacciona a través de un proceso asociativo.

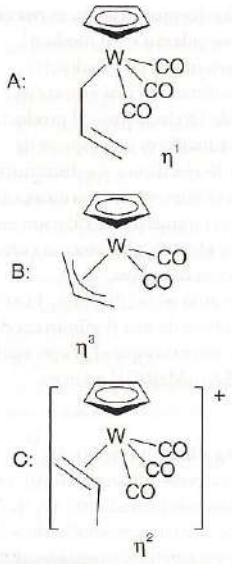
21.11 (a) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ es más negativo, el complejo es más básico; (b) $[Re(CO)_5]^-$, metal más pesado, más básico.

21.12 (a) 3; (b) 2; (c) 12.

21.13 (i) Reducción del $Mn_2(CO)_{10}$ con Na para formar $Mn(CO)_5^-$; reacción con MeI para dar $MeMn(CO)_5$. (ii) Oxidación con Br_2 para dar $MnBr(CO)_5$ desplazamiento del *bromuro con MeLi para dar* $MeMn(CO)_5$.

21.14 $Mo(CO)_5(C(OMe)Ph)$.

21.15



21.16 Los compuestos que se forman son TiR_4; ni el grupo metilo ni el trimetilsililo tienen hidrógenos β, así que, contrariamente a lo que sucede con el compuesto con etilo, no es viable que se lleve a cabo con ellos la reacción de β-eliminación de hidruro de baja energía.

21.17 (a) El $Mo(CO)_6$ a reflujo con cicloheptatrieno da $[Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3]$; el tratamiento con tetrafluoroborato de tritilo para extraer un hidruro produce $[Mo(\eta^7\text{-}C_7H_7)(CO)_3]BF_4$. (b) La reacción entre $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ con MeCl mediante una adición oxidativa y luego la exposición a atmósfera de CO para inducir la migración da $[IrCl_2(COMe)(CO)(PPh_3)_2]$.

21.18 El $RuCp_2$ (18e) es más estable que el $RhCp_2$ (19e).

21.19 (a) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe + CH_3C(O)Cl \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4COCH_3)Fe + HCl$.
(b) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe + LiBu \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4Li)Fe + BuH$, $(\eta^5 - C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4Li)Fe + CO_2 \rightarrow (\eta^5 - C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4CO_2Li)Fe$, $(\eta^5 - C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4CO_2Li)Fe + HCl \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4CO_2H)Fe + LiCl$.

21.20 C_5H_6 es un ligante tetrahapto de cuatro electrones. Su formación reduce el número de electrones del metal a 18 en el Ni; la protonación del Fe en el $FeCp_2$ deja inalterado el número de electrones (18).

21.21 (a) El ataque del H_2O en el carbono del CF_2, seguido de una eliminación de HF; (b) β-eliminación de H.

21.22 La constante de rapidez para el paso inicial de la migración del Me.

21.23 (a) Octaédrico (86), prisma trigonal, CVE = 90; (b) no; (c) $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, CVE = 86, octaédrico; $[Co_6C(CO)_{16}]^{2-}$, CVE = 92, prisma trigonal.

21.24 (a) $Si(CH_3)_3$; (b) I.

21.25 $Co_4(CO)_{12}$ tiene enlaces M—M más débiles.

Capítulo 22

Autoevaluaciones

22.1 Usando el grupo Cp^*, que es estéricamente muy demandante.

22.2 Las especies U(IV) son las más estables, pero se oxidan rápidamente en el aire para formar la especie de U(VI), UO_2^{2+}.

Ejercicios

22.1 (a) $2Ln(s) + 6H^+ \rightarrow 2Ln^{3+} + 3H_2$. (b) El estado +3 es, por mucho, el más estable. (c) Cerio (+4) y europio (+2)

22.2 El $Ce(IO_3)_4$ y el $EuSO_4$ tienen muy baja solubilidad comparados con otras sales de Ln^{3+} de estos aniones.

22.3 La primera y la segunda energías de ionización irían aumentando a lo largo de la serie de los lantanoides (a mayor número atómico, mayor energía de ionización). Con la tercera energía de ionización se encontrarían anomalías: éstas alcanzan un máximo en el Eu (que quedaría con una configuración f^6, que requeriría la remoción de un electrón de la configuración semillena f^7, que es muy estable), y un mínimo en el Gd (que quedaría con una configuración f^7).

22.4 Para que los compuestos con carbonilos sean estables se necesita que existan enlaces por retrodonación de los orbitales del metal que tengan la simetría apropiada. Con los lantanoides, los orbitales 5*d* están vacíos y los orbitales 4*f* no se extienden más allá del core de Xe, así que ninguno de los dos tipos de orbitales puede participar en el enlace.

22.5 Una simple reacción de eliminación de sal con Li_2COT: $2(Li^+)_2(C_8H_8^{2-}) + UCl_4 \rightarrow U(\eta^8C_8H_8)_2 + 4\,LiCl$.

22.6 Los orbitales 4*f* de los lantánidos no tienen una densidad de probabilidad significativa en el radio iónico. Los orbitales 5*f* están más expuestos a los ligantes.

22.7 Sm^{2+}, f^6, ^7F; Eu^{2+}, f^7, ^8S; Yb^{2+}, f^{14}, ^1S.

22.8 Vea el cuadro 22.1; (c) el ^{90}Sr y (d) el ^{144}Ce se forman en altas cantidades y son muy peligrosos.

Capítulo 23

Autoevaluaciones

23.1 Vacancias tanto en los sitios aniónicos como en los catiónicos.

23.2 Sí. El Mn se oxida fácilmente de Mn(III) a Mn(IV) y el Sr^{2+} y el La^{3+} tienen radios iónicos similares.

23.3 La reducción en el grosor del plano de conducción impide más al catión grande.

23.4 Reacción de $6SrO + Mo + 2MoO_3$ en un tubo sellado.

23.5 Cr(III) en huecos octaédricos provee una máxima energía de estabilización del campo de los ligantes.

23.6 1759 pm (2 × 569 + 621) pm.

23.7 $Ca[Al_2Si_2O_8]\cdot nH_2O$.

23.9 Preparar al Na_2C_{60} con una ruta similar al K_3C_{60} y después hacerlo reaccionar con Cs.

Ejercicios

23.1 NiO (vacancias metálicas), PbF_2 (defectos de Frenkel), Fe_2O_3 (vacancias de oxígeno).

23.2 (a) NiO; (b) Fe_2O_3.

23.3 Forma $(Ni_{1-x}Li_x)O$, que contiene Ni(III), con lo que un electrón puede saltar a través de la estructura, de un Ni(II) a un Ni(III).

23.4 Ambos. Es un defecto cuando está desordenado y una nueva fase cuando está ordenada.

23.5 Vea la figura 23.17 para los sitios intersticiales. Los cuellos de botella triangulares enlazados por tres iones óxido, por ejemplo, aquellos en (0,0,0), $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ y $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$.

23.6 Microscopia electrónica o difracción de rayos X.

23.7 $SrTiO_3$ [$SrCO_3 + TiO_2$ a 1000° C], Sr_2FeO_3Cl [$SrO + SrCl_2 + Fe_2O_3$, en proporciones estequiométricas correctas en un tubo sellado], TiN [TiO_2 bajo NH_3, a 1000° C].

23.8 $LiNiO_2$, Sr_2WMnO_6 (= $Sr(W_{0.5}Mn_{0.5})O_3$, una perovskita).

23.9 Vea la figura 23.22. Sí. El Na puede ser intercalado en el ReO_3 y residiría en el centro de la celda, produciendo una estructura de perovskita.

23.10 En la estructura de la espinela inversa, Fe[CoFe] con Co^{2+} y Fe^{3+}; se esperan tres electrones desapareados de los Co^{2+} d^7 octaédricos. La estructura parece cercana a la formación de espinela inversa.

23.11 En la práctica se encuentra una alta preferencia por la espinela inversa.

23.12 Todos excepto el $Gd_2Ba_2Ti_2Cu_2O_{11}$, que contiene sólo iones Cu^{2+}.

23.13 Ferroimán: dominios de espines paralelos sobre átomos/iones; antiferoimán: dominios de espines antiparalelos sobre átomos/iones.

23.14 Formación de vidrio BeO, B_2O_3 y, en cierta proporción, GeO_2.

23.15 Por ejemplo, Zn(II)Cr(III)$_2S_4$, Li_2NiF_4.

23.16 Reacción del TaS_2 con BuLi, inserción electroquímica.

23.17 Be, Ga, Zn y P.

23.18 $(AlP)O_4$, $(BP)O_4$, $(ZnP_2)O_6$.

23.19 El sitio del Cu en el azul de Egipto es plano cuadrado y, por tanto, tiene un centro de simetría, por lo que las transiciones *d*-*d* están prohibidas por simetría. En el aluminato de cobalto azul el sitio es tetraédrico y no hay centro de simetría.

23.20 BN > C(diamante) > AlP > InSb.

23.21 Na_2C_{60} (todos los huecos tetraédricos llenos), Na_3C_{60} (todos los huecos tetraédricos y octaédricos llenos).

Capítulo 24

Autoevaluaciones

24.1 El *shell* se forma controlando la nucleación heterogénea de material *shell* sobre las partículas de *core*. La fuerza impulsora termodinámica se ajusta a un nivel que permite la nucleación heterogénea del material *shell* sobre el de *core*, pero evita la nucleación homogénea del material *shell*. Esta nucleación heterogénea procede con lentitud; los mejores resultados se obtienen cuando el crecimiento se da de manera uniforme sobre todas las partículas *core*.

24.2 Radio = 4.21 nm, diámetro = 8.42 nm.

24.3 Obtenga sustratos de perovskita (100) y (111), como el $SrTiO_3$. Usando una aproximación epitaxial de capa atómica, las superredes (100) pueden hacerse crecer alternando la deposición de... [LaO—CrO_2—LaO—FeO_2]... (100)$SrTiO_3$. Las superredes (111) pueden

hacerse crecer alternando la deposición de... [LaO_3—Cr—LaO_3—Fe]... (111)$SrTiO_3$. Esto conduce a un distinto tipo de arreglos ordenados de las interacciones Cr—O—Fe.

24.4 MCM41 es una mejor elección ya que el tamaño de poro puede ir de 2 nm a 20 nm, ajustándose a los tamaños de QD. ZSM5 es una elección pobre, ya que el tamaño de poro es menor a 0.5 nm.

Ejercicios

24.1 (a) 3.14×10^2 nm^2 vs. 3.14×10^6 nm^2 (un factor de 10^4). (b) Nanopartícula: 10 nm, pero no una partícula de 1000 nm. (c) Considerando un plasmón superficial, una nanopartícula debe exhibir propiedades distintas a las de una molécula o a las de un sólido extendido. La partícula tendría que exhibir un comportamiento de onda estacionaria de esta propiedad superficial.

24.2 El excitón del radio de Bohr, o la separación física promedio entre un par electrón-hueco. Si el radio del excitón de Bohr está en el orden del tamaño físico de la partícula, lo cual puede ocurrir en partículas de ≈ 2 – 10 nm, el confinamiento cuántico ocurrirá puesto que dos partículas se ven forzadas a acercarse más de los que preferirían.

24.3 Los puntos cuánticos exhiben absorción de banda ancha y emisión de longitud de onda simple, que puede adaptarse mediante ingeniería al tamaño o a la terminación de la superficie del punto cuántico. Los fluoróforos orgánicos exhiben una absorción de banda estrecha y emisión de luz de onda sencilla. En general, puede utilizarse una fuente de luz para excitar diferentes puntos cuánticos, pero cada fluoróforo orgánico requiere su propia fuente de excitación.

24.4 Las energías de los bordes de banda para un nanocristal QD están más separadas (es decir, hay una brecha entre bandas más grande) que el semiconductor similar. Asimismo, los estados se localizan en los puntos cuánticos y se caracterizan por un momento no lineal.

24.5 (a) Método "de arriba hacia abajo": "esculpir" los rasgos a nanoscala a partir de un objeto más grande (p. ej., la litografía). Método "de abajo hacia arriba": "construir" rasgos a nanoescala a partir de entidades más pequeñas (p.ej., deposición de película fina de pozos cuánticos o superredes). (b) Los métodos de arriba hacia abajo permiten un control preciso sobre las relaciones espaciales entre las entidades a nanoescala, aunque se limitan al diseño de ítems a nanoescala grandes. Los métodos de abajo hacia arriba permiten el control espacial preciso sobre átomos y moléculas relativos entre sí, si bien el arreglo espacial de amplio intervalo a menudo es difícil de realizar.

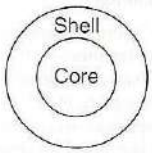
24.6 Un método para crear la imagen de los rasgos a microescala (y por debajo) de un material explorando con una sonda muy pequeña sobre la superficie y midiendo alguna interacción física entre la punta y el material. (b) Los dominios magnéticos locales de un material pueden ser retratado usando un microscopio de fuerza magnética, donde la sonda es sensible a los campos magnéticos.

24.7 SEM: un haz de electrones se aplica a un material y se genera una imagen típicamente registrando la intensidad de electrones secundarios o dispersados hacia atrás. TEM: un haz de electrones se transmite a través de los materiales y la imagen que se colecta es simplemente la variación espacial del número de electrones transmitidos. La preparación de la muestra para SEM: asegúrese de que el material sea conductor (quizá con una cubierta). TEM: La muestra debe prepararse de tal manera que sea transparente al haz de electrones (muestras delgadas).

24.8 (a) Primero deben solvatarse las especies; deben formarse núcleos estables de dimensiones nanométricas; crecimiento de partículas al tamaño final deseado. (b) De modo que la nucleación fije el número total de partículas y el crecimiento lleve a un tamaño controlado y a una distribución de tamaño estrecha.

24.9 Las técnicas en fase de vapor llevan a grandes dimensiones porque es difícil controlar el régimen de nucleación/crecimiento y porque las temperaturas suelen ser más altas. (b) La síntesis en fase de vapor lleva a más aglomeración. Como es difícil agregar estabilizadores o surfactantes la fase vapor, a menudo ocurren aglomeración y crecimiento excesivo durante la nucleación. Si la temperatura es alta, los aglomerados pueden sinterizarse en aglomerados duros.

24.10 (a)



(b) En ambos casos, uno puede causar nucleación en una solución y luego hacer crecer la partícula en otra solución. (c) En *biosensing*, la propiedad dieléctrica del *shell* puede controlar la superficie del plasmón del *core*. El *shell* puede verse afectado por el ambiente. En la entrega de fármacos, el *shell* podría reaccionar con una posición específica y el *core* podría usarse como tratamiento (fármaco).

24.11 La nucleación homogénea lleva a la formación de sólidos a través de la fase de vapor. La nucleación heterogénea, la formación sólida ocurre sólo en lugares específicos como una superficie sólida preexistente. (b) Nucleación heterogénea. (c) Nucleación homogénea.

24.12 Deposición de vapor química: las especies atómicas de interés están enlazadas químicamente a otras especies; por lo tanto, son moleculares y son especies químicas estables. Asimismo, sus energías térmicas suelen ser más bien bajas. Deposición de vapor física: las especies atómicas de interés suelen ser atómicas (o poliatómicas), (poli)iónicas, radicales y clusters; por lo tanto, son inestables —las especies atómicas son las más estables—. Además, sus energías pueden variar de térmicas a energías de plasma.

24.13 (a) Múltiples capas de puntos cuánticos pueden simplemente aumentar, si es que no interactúan, la intensidad de cualquier absorción o emisión óptica. También pueden, si interactúan, utilizarse para formar láseres de cascada cuántica. (b) Las limitaciones provienen del requerimiento sobre cuán coherente debe ser la interfaz entre los dos materiales y con cuánta facilidad va a hacer crecer capas planas de uno y las QD del otro. En general, es un tanto estricto.

24.14 (a) Epitaxia: relación cristalográfica definida ente cada capa entre las capas y el sustrato. (b) Las líneas de puntos en cada capa se alinean, implicando que hay una relación epitaxial. (c) Heteroepitaxial: $PrMnO_3$ sobre $SrTiO_3$, $SrMnO_3$ sobre $PrMnO_3$. Homoepitaxial: $PtMnO_3$ sobre $PrMnO_3$.

24.15 (a) Láseres y sensores ópticos. (b) Porque exhiben propiedades que no se observan en materiales de estado sólido moleculares o tradicionales. (c) Usando MBE.

24.16 Desarrollando superredes de dos materiales con diferentes constantes elásticas y que tienen un gran número de interfaces espaciadas en la nanoescala, pueden llevarse a cabo mejoras en las propiedades mecánicas (valores de resistencia).

24.17 Considera las fases de Ruddlesden-Popper (capítulo 23); se podrían hacer crecer fases como $SrTiO_4$ controlando el crecimiento de cada monocapa en un método de abajo hacia arriba en un sustrato apropiado, p. ej.,... [SrO—StO—TiO_2... (b) Si se fuera a depositar en una forma alternante, ... [SrO—SrO—TiO_2—SrO—TiO_2—SrO—SrO—TiO_2—SrO—TiO_2]... entonces se podría hacer crecer la fase n = 4 que no se conoce en el material en conjunto (pero que se ha hecho como una capa delgada).

24.18 (a) El autoensamblaje ofrece una ruta para establecer un puente entre los métodos de síntesis de abajo hacia arriba y de arriba hacia abajo. (b) Ofrece una ruta al ensamblaje de partículas/entidades nanométricas en estructuras macroscópicas.

24.19 Consulte la sección 24.11. Rasgos comunes: subunidades moleculares o a nanoescala; ensamblaje espontáneo de las subunidades; interacciones no covalentes entre las subunidades ensambladas; y estructuras de mayor jerarquía que surgen del proceso de ensamblado.

24.20 Autoensamblaje estático: cuando un sistema se autoensambla a un estado estable, ya sea un equilibrio local o uno global (p. ej., autoensamblaje de cristal líquido). Autoensamblaje dinámico: cuando el sistema oscila entre estados y es disipador de energía (p. ej., reacción química oscilante).

24.21 Surfactantes: moléculas que contienen tanto secciones hidrofílicas como hidrofóbicas que influyen en la arquitectura de los materiales. Nuestras membranas celulares están compuestas de dicapas de fosfolípidos que contienen grupos cabeza polares de fosfato aniónico y cadenas de hidrocarburos gemelas.

Como en las películas de Au-organotiol, este autoensamblado se debe a regiones específicas de las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas.

24.22 Morfosíntesis: control de las nano-arquitecturas en materiales inorgánicos a través de cambios en los parámetros de síntesis (p.ej., la etilendiamina (en) usada para controlar la dimensionalidad y lograr nanocables de ZnS).

24.23 PPF/PPF-DA es un bionanomaterial inyectable utilizado en la ingeniería de tejido óseo. Consulte la sección 24.16.

24.24 (a) La biomimética para nanotecnología implica el diseño de nanomateriales que mimeticen sistemas biológicos. (b) Consulte el cuadro 24.2.

24.25 Para la biomimética se necesita tejidos óseos trabeculares y corticales que tengan distintas propiedades mecánicas que combinen la compresibilidad con la fuerza tensil. Entender la química que limita las interacciones de los compósitos es crucial en el desarrollo de un hueso artificial. De manera más específica, las nanopartículas híbridas de alumoxano dispersas dentro de PPF/PPF-DA tienen una fuerza acrecentada.

24.26 Clase I: materiales híbridos donde no están presentes enlaces covalentes o iónicos (p. ej., copolímeros en bloque). Clase II: algunos de los componentes están unidos a través de enlaces químicos fuertes (p. ej., nanocompósitos de polímero/arcilla).

24.27 (a) Las nanopartículas inorgánicas altamente dispersas llevan a áreas superficiales expuestas aumentadas que pugnan por el control sobre las interfaces entre los componentes orgánicos e inorgánicos, permitiendo así la afinación de propiedades de materiales, incluidos el esfuerzo y la deformación. (b) Los polímeros orgánicos a menudo no polares (como el aceite) no tienen interacciones fuertes con los componentes inorgánicos polares (como el agua) o iónicos que provocan problemas de inhomogeneidad y falla de los materiales.

Capítulo 25

Autoevaluaciones

25.1 PPh_3 adicional da lugar a una disminución de la constante de rapidez.

25.2 Se espera una sola banda a 1465 cm^{-1}.

25.3 No, si estuviese puro y libre de defectos, no tendría posiciones ácidas.

25.4 Los catalizadores de bis(ciclopentadienil) zirconio no tienen grupos estéricamente demandantes, lo que podría favorecer una de las orientaciones del propeno entrante y, por tanto, dar lugar a la formación de polipropileno atáctico.

Ejercicios

25.1 (a) Catalítico; (b) no catalítico; (c) no catalítico.

25.2 Secciones 25.1 y 25.2.

25.3 (a) Homogéneo; (b) heterogéneo; (c) homogéneo.

25.4 Se ha podido lograr con la tecnología existente: (d); termodinámicamente prohibido: (a) y (b); se necesita investigación: (c).

25.5 El añadir PPh_3 suprime la concentración de equilibrio del $RhClL_2$(sol).

25.6 Los efectos estéricos reducen la formación de (D) en el equilibrio (figura 25.4).

25.7 La velocidad de formación de (C) o (E) puede ser el paso determinante al añadir fosfina. El ataque del OH^- coordinado produce uno de los enantiómeros, mientras que el ataque del OH^- en solución produce el otro.

25.8 La diferencia es que los iones yoduro producen MeI y $MeCO_2^-$, y la reacción del ion etanoato con el yoduro de acetilo produce la formación del anhídrido acético.

25.9 (a) ROMP puede dar lugar a una tensión estérica reducida, proporcionando por tanto una fuerza termodinámica directora para la reacción. (b) RCM da lugar a la pérdida de etileno y, al remover este gas, la posición del equilibrio se puede mover fácilmente para favorecer el producto del anillo.

25.10 Coordinación de ácido fórmico con pérdida de L, eliminación reductiva de H_2, adición oxidativa del HCO_2H, y eliminación de CO_2.

25.11 Se requiere de otro protón para el balance de carga en la superficie de la zeolita. (b) Otros iones 3+ como Ga^{3+}, Co^{3+} y Fe^{3+}.

25.12 Para lograr un área superficial muy grande.

25.13 La quimisorción inicial como $C^*H_2C^*HC(CH_3)_2CH_2CH_3$, intercambio de H por D en los átomos de carbono enlazados en la superficie (*), disociación (vía eliminación reductiva).

25.14 El CO quimioabsorbe fuertemente y bloquea los sitios para el H_2.

Capítulo 26

Autoevaluaciones

26.1 El Fe^{2+} libre está presente en bajas concentraciones ($\geq 10^{-7}$ M). Fe^{2+} ocupa un lugar bajo en las series de Irving-Williams. Por otra parte, el Fe^{3+} es fuertemente acomplejado (en comparación con el Fe^{2+}) por ligantes muy específicos como la ferritina y algunos ligantes polianiónicos más pequeños, particularmente el citrato. El Fe^{2+} libre es, por tanto, fácilmente oxidado.

26.2 La estructura 3D de la proteína puede colocar cualquier átomo particular en una posición ideal para que ocurra la coordinación axial y evitar que las moléculas de agua (que serían la elección natural del catión duro Mg^{2+}) ocupen esas posiciones.

26.3 La necesidad de un balance osmótico requiere que el fluido salino que se administre tenga la misma concentración de solutos que el plasma de la sangre. El plasma de la sangre (el medio externo con respecto a las células rojas sanguíneas) contiene altos niveles de Na^+ y Cl^-, pero bajos niveles de K^+ y de otros aniones: el uso de NaCl en lugar de cualquier otra sal es, por tanto, esencial para mantener el potencial eléctrico.

26.4 La calmodulina no se enlaza a la bomba a menos que el Ca^{2+} esté coordinado. El enlace de la calmodulina es, por tanto, una señal que informa a la bomba que el nivel de Ca^{2+} en el citoplasma ha superado cierto valor.

26.5 Sin protección estérica, una serie de reacciones conllevan a la formación de productos oxo de Fe(III), inactivos.

26.6 Existe un gran carácter covalente en los centros azules de Cu que en los simples compuestos de Cu(II). El electrón desapareado está deslocalizado en el azufre de la cisteína y 'pasa' más tiempo lejos del núcleo de Cu.

26.7 El Cu(III) es d^8. Es susceptible a ser altamente oxidado, y probablemente diamagnético con una geometría cuadrada plana.

26.8 Las especies como el CH_3Hg^+ y el $(CH_3)_2Hg$ son hidrofóbicos y pueden penetrar las membranas de las células.

26.9 Se pueden llevar a cabo mediciones espectroscópicas como EPR, que detecta electrones desapareados, y EXAFS, que revela las distancias entre Fe o Mo y los ligantes azufre, tanto en la enzima como en el cofactor disueltos en DMF. Vea el capítulo 6.

26.10 El Cu(I) tiene una habilidad casi única para coordinarse linealmente con ligantes azufre. Los únicos otros metales con esta propiedad son Ag(I), Au(I) y Hg(II), pero estos metales no son comunes en biología. Si forma enlaces como Cu(II), sería menos específico porque puede adoptar más geometrías comunes. También, el potencial redox de la celda es muy bajo, lo que favorece la presencia de Cu(I) en lugar de Cu(II).

Ejercicios

26.1 Como los iones Ca^{2+} y Ln^{3+} son 'duros', prefieren coodinarse con ligantes aniónicos que contienen oxigeno, como los carboxilatos. Su gran volumen es compensado por su alta carga, aunque tienden a poseer números de coordinación más altos. Muchos iones de los lantánidos tienen propiedades electrónicas (fluorescencia) y magnéticas muy útiles (como el Gd(III)). El Ca^{2+} unido a proteínas puede ser, entonces, estudiado por fluorescencia (que disminuye cuando el Ln^{3+} se une cerca de ciertos aminoácidos, como el triptofano) y por RMN.

26.2 Comúnmente, el Co(II) adopta una geometría tetraédrica distorsionada y geometrías pentacoordinadas típicas del Zn(II) en enzimas. Las transiciones *d-d* que ocurren por el Co(II) en la región visible del espectro son muy intensas y aportan datos sobre la estructura y las propiedades enlazantes de los ligantes de los sitios nativos del Zn. El Co(II) es también paramagnético, lo que permite que las enzimas de Zn puedan ser estudiadas por EPR.

26.3 La fuerza de acidez (moléculas de agua coordinadas) están en el orden Fe(III) > Zn(II) > Mg(II). Las rapideces de enlace de los ligantes son Mg(II) > Zn(II) > Fe(III). El Mg usualmente está hexacoordinado, así que puede dar cabida a reacciones más complejas (como la Rubisco).

26.4 La transferencia de electrones rápida y eficiente requiere una baja energía de reorganización. La gran diferencia en estructuras entre estados oxidados y reducidos no se considera en este requerimiento y sugiere que los clusters de P tienen una función aparte de sólo la transferencia de electrones.

26.5 Se espera que la transferencia de CH_3 involucre a la cobalamina. Se espera que la transferencia y la activación de CO involucra a un metal rico en electrones (Fe(II), Ni(I), Cu(I)).

Índice analítico

1,2-diaminoetano, 268

ab initio, métodos, 191
absorbancia, 174
absorción atómica, espectroscopia de, 187
absorción, 626
absorción, coeficiente de, 486
acero, 81, 82
acetógenos, 242
acetonitrilo, 135
acidez, constante de, 113
acidez, parámetros de, 134
ácido acético, 689
ácido acuo, 118
ácido fluorosulfónico, 119
ácido tricarboxílico, ciclo del, 739
ácidos fuertes, 114
ácidos y bases conjugados, 112
ácidos, 111
aconitasa, 739, 740
acoplamiento hiperfino, 182
acoplamiento *jj*, 474
Actínidos. *Véase actinoides*
Actinoides, 10, 572
activación asociativa, 562
activación disociativa, 561
activación, volumen de, 503, 508
activador, 632
adenosina, difosfato de (ADP), 124
adenosina, trifosfato de (ATP), 124, 275, 350, 351, 369, 714
adición oxidativa, 535, 564
aeróbico, 242
afinidad electrónica, 29
ágata, 319
Agente antical, 626
agóstico, 545
agua dulce, 242
agua regia, 363, 443
agua, 382
  enlaces de hidrógeno, 247
agua, dureza temporal, 282
aguas naturales, 160
aislantes, 105, 297
alargamiento CO, 533, 551
alcalinos, metales. *Véase* Grupo 1
alcalinotérreos, metales. *Véase* Grupo 2
alcano, ligantes, 545
alcohol deshidrogenasa, 738
  Véase también mecanismo de zinc carbonilo
aleaciones, 77, 80, 290
alilo, ligantes, 541
Allred-Rochow, electronegatividad de, 32
alótropos, 289
alquenilo, ligantes, 536
alqueno, ligantes, 536
alquenos, 699
alquenos, metátesis, 691
alquenos, polimerización de, 702
alquilideno, 544
alquilideno, complejos, 452
alquilo, ligantes, 536
alquinilo, ligantes, 536
alquino, ligantes, 536
alto horno, 164
alúmina, 685
aluminio, 287, 288
  compuestos organoalumínicos, 313-314
  compuestos, 308-312
  presencia en la naturaleza y obtención, 289
  refinación, 123
  usos, 290
aluminio, monohalogenuros de, 310
aluminofosfatos, 342, 626
aluminosilicatos, 181, 338
  acidez, 137
  en capas, 338
  jaulas de sodalita, 342
  malla molecular, 340
  representación de esqueleto, 341
  tridimensionales, 339
  zeolitas, 340
amatista, 319
amidas de metales alcalinos, 116
amino oxidasa, 743
aminoácidos, 716
aminoácidos, radicales, 743
amoniaco, 135, 355-7, 699
  autoprotólisis, 117
  como disolvente no acuoso, 389
  enlace de hidrógeno, 247
  enlace, 62
  líquido, 268
  síntesis, 350
amonio, cloruro, 86
amonio, hidrogenofosfato de, 357
amonio, nitrato, 71, 356
amonio, perclorato, 357
amonio, sulfato, 357
anaeróbico, 242
análisis CHN, 188
análisis elemental, 188
análisis químico, 187
análisis térmico diferencial (DTA), 189, 190
anfiprótico, 112, 113
anfotérico, 122, 280, 287, 396
ángulo de indentación, 228
ángulo mágico, rotación sobre el, 181
anhidrasa carbónica, 330, 736
  Véase también carbono, dióxido; zinc
antena atrapadora de luz, 747
antiferromagnetismo, 606
antifluorita, 86
antimonio, 347
  ácido mágico, 129
  antimonuros, 354
  compuestos organometálicos, 372
  estibina, 358
  estibol, 373
  presencia en la naturaleza, 350
  superácido, 360
antimonio, pentafluoruro, 129, 410
antiStokes, 632
antraceno, 320
apantallamiento, 18, 19, 20
aparato para respirar, 264
apareamiento, energía, 462
apatita, 627
apoproteína, 715
aracno, estructura, 301
aragonita. *Véase* calcio, carbonato
arcilla apilada, 628
arcilla, 319, 338, 628
arcilla, columna de, 628
argón, 425
  clatratos, 249, 426
  complejos con fullereno, 431
  usos, 427
argón, fluoruro, 431
arilo, ligantes, 536
Arrhenius, 111
arsenicales, compuestos, 352
arsénico, 347, 348
  compuestos organometálicos, 352, 372-374
  halogenuros, 359-360
  organoarsinas, 358
  óxidos, 367
  oxoaniones, 369
  poliarsinas, 372, 373
  presencia en la naturaleza y obtención, 349-350
  superácido, 360
  toxicidad, 369
  usos, 350
  y el medio ambiente, 349
arsenicosis, 349
arsenílico, ácido, 352
arsenito oxidasa, 369
arsenolita, 349, 352
arsenopirita, 349
arsenuros, 354
arsina, 358
arsol, 373
artritis, 763
asbestos, 319, 333
asimétrica, ruptura, 291, 292
asimétrico, alargamiento, 175
ástato, 400
  radiactividad, 401
atáctico, 704
atmósfera, 378
atmosférico, oxígeno, 150
atomización a la flama, 188
atomizador electrotérmico, 188
átomo aceptor, 219
átomo donador, 219
átomo pesado, efecto del, 486
ATP. *Véase* adenosina, trifosfato de
Aufbau, principio de. *Véase* principio de construcción
Auranofina, 763
  Véase también artritis; oro
aurotiomalato, 763
  Véase también artritis; oro
autoconsistente, campo, 192
autoensamblaje, 661, 662, 663
autointercambio electrónico, 517
autoionización, 113
autoprotólisis, 113, 356, 393
azufre, 376
  alótoropos, 380
  ciclo, 385
  compuestos con nitrógeno, 354, 398
  dióxido, 387, 700
    como disolvente, 137, 389
    uso en baterías, 261

disulfuroso, ácido, 393
ditionato, 394
ditiónico, ácido, 394
ditionito, 394
ditionoso, ácido, 394
extracción, 379
fluorosulfónico, ácido, 129
halogenuros, 275, 385
hexafluoruro, 275
hidrógeno, sulfuro, 383
hidrogenosulfatos, 393
hidrogenosulfitos, 393
ion peroxodisulfato, 390
ion tionito, 267
ion tiosulfato, 267, 390, 394
Mágico, Ácido, 129
osohalogenuros, 390
oxoácidos, fuerza, 121
oxoaniones, 390, 391
peroxodisulfúrico, ácido, 394
peroxomonosulfúrico, ácido, 394
policationes, 397
polisulfanos, 395
polisulfuros, 397
politiónico, ácido, 394
presencia en la naturaleza , 379
reactividad, 380
tetrationato, 395
tionilo, cloruro 390, 402
uso en baterías, 261
tiosulfúrico, ácido, 393
trióxido, 387
usos, 380
azul de China, 631
azul de Egipto, 631
azul de Prusia, 631
azurina, 734
Véase también centro azul de cobre; transferencia electrónica

Bailar, torsión de, 512, 513
bajo espín, complejo de, 463
Balmer, series de, 11
banda aceptora, 107
banda X, espectrómetro de, 182
bandas, 103
baricentro, 460
bario, 273
extracción, 275
reactividad, 275
usos, 276
bario, carburo, 281
bario, fluoruro, 278
bario, hidróxido, 280
bario, peróxido, 279
barita, 379
básica, fosfatasa, 737
basicidad, constante de, 113
baterías recargables, 261, 614
baterías, 614
Bayer, proceso, 166
Beer-Lambert, ley de, 174
benceno, ligante, 540
bengala, luces de, 277
berilio
alquil, 277
complejos, 284
enlaces 3c,2e, 277
esmeralda, 274
extracción, 274
halogenuros, 277, 278
relación diagonal con el aluminio, 274
usos, 275
berilio, carbonato, 281
berilio, carburo, 280
berilio, cloruro, 278
berilio, hidróxido, 280
berilio, hidruro, 277
berilio, óxido, 279
berilo, 274, 333
beriloceno, 285
Berry, pseudorrotación de, 223, 551
bifase fluorosa, 708
Big Bang, 3
BIMEVOX, 598
bioinformática, 719
biomarcadores, 645
biomateriales, 767
biomimética, 668, 670
fosilización artificial, 670, 671
biominerales, 275, 284
biomineralización, 759
bionanocompósitos, 670, 672
como material para huesos, 671
bismita, 350
bismutinita, 350
bismuto, 347
compuestos organometálicos, 372
óxidos, 361, 367
pentahalogenuros, 360
presencia en la naturaleza, 350
radiactividad, 348
subsalicilato, 351
trihalogenuros, 359
bismutol, 373
bismuturos, 354
blandos, ácidos y bases, 132
blanqueadores, 384, 413
bleomicina, 763
Véase también cáncer; hierro
bloque *f*, bicarburos del, 336
bloque *f*, hidruros metálicos de, 250
bloques, 22
Bohr, Niels, 11
Bohr, radio de, 16
bombardeo por átomos rápidos, 186
boracina, 298
boranos, 290, 299
acidez de Lewis, 292
borato, ésteres de, 296
boratos, vidrios de, 296
bórax, 289
bórico, ácido, 289, 295
Born-Haber, ciclo de, 93
Born-Mayer, ecuación de, 95, 97, 109
boro, 287, 288
alótropos, 289
aminaboranos, 297
amonioboranos, 297
amoniocarboxiboranos, 297
borohidruro de litio, 291
boruros metálicos, 299
carboranos, 306
diyodocarborano, 307
clusters, 300
diborano, 290, 298
hidroboración, 292
hidruros, 290
ion tetrafenilborato, 313
ion tetrafluoroborato, 294, 415
ion tetrahidroborato, 292
magnesio, diboruro 299
metaloboranos, 306
organoboranos, 292, 313
pentaboranos, 291
poliborato, 296
producción, 289
pseudohalogenuros, 294
relación diagonal con el silicio, 288
subhalogenuros, 295, 298
tetraborano(10), 291
tricloroboracina, 298
trihalogenuros, 293
boro, nitruro, 296, 354, 411
boro, óxido, 295
borohidruros, 300, 103
borosilicato, vidrio de, 289
Brackett, series de, 11
Bragg, ecuación de, 170
brecha de bandas, 103
brecha de hidruros, 250
bromo, 400
bromatos, 420
bromitos, 420
interhalógenos, 408
ion dibrominio, 410
óxidos, 414
perbromato, 421
polibromuro, 412
policationes, 410
producción, 402, 403
bronce, 376
Brønsted, ácidos y bases, 111, 292
ácido acuo, 118
ácido poliprótico, 115
ácidos fuertes y débiles, 114
ácidos y bases conjugados, 112
anfipróticos, 112
autoprotólisis, 113
fuerza ácida, 113
fuerza básica, 113
hidroxoácido, 118
ion hidronio, 112
nivelación de disolventes, 116
óxidos ácidos y básicos, 122
óxidos anfotéricos, 122
oxoácido, 118, 119, 121
reglas de Pauling, 120
Sitios ácidos, 137
superácidos, 129
transferencia de protones, 112
Brust-Schiffrin, síntesis de, 649
buckminsterfullereno, 76, 318, 636
butadieno, ligante, 538

cadena respiratoria, 730
cadmio, 79
cal apagada. *Véase* calcio, hidróxido
cal viva. *Véase* calcio, óxido de
cal, agua de, 280
cal, luz de, 279
cal. *Véase* calcio, óxido
calamítico, 640
calcificación, 759
Véase también calcio
calcineurina, 739
calcio, 80, 273, 722, 748
abundancia, 275
biominerales, 275
cal viva. *Véase* calcio, óxido

cal. *Véase* calcio, óxido
cemento y concreto, 276
extracción (proceso Solvay), 275
piedra caliza. *Véase* calcio, carbonato
calcio, aluminosilicato, 276
calcio, carbonato, 276, 281
estructuras polimórficas, 282
calcio, carburo 85, 281, 337
calcio, cloruro, 141, 278
calcio, fluoruro, 84, 86, 93, 276, 278
calcio, fosfato, 403
calcio, hidrogenocarbonato, 280
calcio, hidróxido, 274, 279, 280
calcio, óxido, 276, 279
calcio, peróxido, 279
calcio, silicato, 275, 276
calcio, sulfato, 282
calcio, yoduro, 278
calcita, 760
Véase también calcio, carbonato
calcófilo, 134
calcógenos. *Véase* Grupo 16
calcogenuro, 619
calmodulina, 722
Véase también calcio; proteínas activadas por iones metálicos
calorimetría diferencial de barrido (DSC), 190
caltratos, 249, 426
campo alto, 463
campo alto, ligante de, 461
campo bajo, 463
campo bajo, ligante, 461
campo cristalino, parámetro de desdoblamiento, 460
campo cristalino, teoría de, 459-468
campo de los ligantes, energía de estabilización, 462, 465, 467, 468
campo de los ligantes, parámetro de desdoblamiento 460
campo de los ligantes, teoría, 459, 468
campo de los ligantes, transición, 479
canales iónicos, 269, 714
cáncer, 762
Véase también células
caolinita, 338
capa cerrada, 21
caprolactama, 358
carácter de las operaciones matriciales, 216
carácter hidrúrico, 255
carbamato (como ligante), 738
carbeno N-heterocíclico, 544
carbeno singulete, 544
carbeno triplete, 544
carbeno, 543
carbonatita. *Véase* carbonato de calcio
carbonatos, 99
carbónico, ácido, 121
carbonilación reductiva, 547
carbonilatos metálicos, 548
carbonilo, alargamiento 211
carbonilo, halogenuros, 327
carbonilo, ligantes, 176, 532, 545
carbonilos metálicos, 696
carbono, 317, 318
activado, 323
caltratos de metano, 325
carbonatos, 332
carburos intersticiales, 337
carburos metálicos, 336, 337
carburos salinos, 336
diamante, 297, 319-20
fluorocarbonos, 422
fullerenos, 321-323
fulleruros, 322, 636
grafito, 319-321
compuestos de intercalación, 336
hidrocarburos, 324
hidrogenocarbonato, 330
ion meturo, 280
meturos, 336
nanotubos, 322
pseudohalógenos, 407
pseudohalogenuros, 408
subóxido, 329
tetrahalometanos, 327
carbono, dióxido, 162, 329, 330, 738
supercrítico, 136
carbono, fibras, 323
carbono, monóxido, 162, 176, 329, 696, 698, 758
enlace, 59
ligante, 532
carbono, negro de, 323, 633
carbono, sulfuros, 332
carboranos, 306
carborundum, 335
carboxipeptidasa, 737
Véase también catálisis ácido-base; zinc
carburos, 297
Cardiolita, 764
Véase también tecnecio
carga formal, 38
carga nuclear efectiva, 19, 25, 26, 30
carnalita, 260
casiterita, 319
catálisis ácido-base , 735
Véase también catálisis
catálisis heterogénea, 311, 684, 694
catálisis por enlazado (en fase sólida), 708
catálisis, 137, 252, 680
catalizador homogéneo, 684
catalizador uniforme, 694
catalizador, venenos del, 680, 681
catalizadores híbridos, 708
catecol oxidasa, 747
catenando, 43
Cativa, proceso, 689
catodoluminiscencia, 632
celda de cloroálcali, 402
celda de diafragma, 261
celdas de combustible, 148, 244, 382, 599
celdas solares, 634
célula procariótica. *Véase* células
celulares, membranas, 261
células
composición inorgánica, 712-719
estructura, 711-712
cementita, 337
cemento, 276
centro azul de cobre, 734, 743
Véase también cobre; transferencia de electrones
centro de color, 591
centro de inversión, 198, 233
centro F, 591
centros ferroxidasa. *Véase* ferritina
cero de energía, 13
cesio, 258
estructura, 96
extracción, 260
fibra óptica, 262
presencia en la nauraleza, 260
reloj atómico, 262
subóxido, 264
superóxido, 264
vidrio, 262
cesio, cloruro, 84, 86, 90, 91, 93
CFCs. *Véase* clorofluorocarbonos
CFSE. *Véase* energía de estabilización del campo de los ligantes
Chevrel, fase, 622
chinche besucona, 755
Véase también óxido nítrico
cianógeno, 335, 407
cianometano. *Véase* acetonitrilo
cianuros, 335
ciclo catalítico, 681, 684
ciclobutadieno, ligante, 538
cicloheptatrieno, ligante, 543
ciclometalación, 569
ciclooctatetraeno, ligante, 540
ciclopentadienilo, compuestos con, 580
ciclopentadienilo, ligantes, 307, 542
ciclopentadieno, 270, 542
ciclopentadienuro, anión, 270
cinético, efecto isotópico, 240
cis, 230
cisplatino, 762
Véase también cáncer; platino
citocromo *c* oxidasa, 335, 742
citocromo *c* peroxidasa, 732
citocromos, 731, 732
Véase también transferencia de electrones; hierro; mitocondria
citoplasma. *Véase* células
CLAS. *Véase* combinaciones lineales adaptadas por simetría
Claus, proceso, 380
clinker, 276
clinoptilolita, 626
cloratos, 153, 420
cloro, 153, 400
cloritos, 420
fuerza de los oxiácidos, 121
hipoclorito, 283, 318, 419
hipocloroso, ácido, 419
interhalógenos, 408
óxidos, 413
percloratos, 414, 421
perclórico, ácido, 421
policloruro, 412
producción, 402
producción industrial, 260
usos, 403
cloroalcalina, industria 261, 265, 402
clorofilas, 284, 351
clorofluorocarbonos, 403, 404, 422
cloroplastos, 712
cloruros, 619
closo, estructura, 301
cluster de hierro y azufre (cluster Fe-S), 732, 733, 740, 756
clusters metálicos, 225, 557
clusters, 444, 452
C_n. *Véase* eje de rotación
cobalamina, 749, 750
cobalto, 78, 749, 750, 766
cobre, 151, 161, 729, 734, 758
en biología, 766
coeficiente de absorción molar, 174
coeficiente de extinción, 486

coenzima B_{12}, 749
cofacor FeMo. *Véase* nitrogenasa
combinaciones lineales adaptadas por simetría, 206
combustibles para cohetes, 357
compartimentalización celular, 713-714
complejación, 152
complejo de alto espín, 463
complejos planos cuadrados, 179, 466, 527
complejos, 125, 219, 221-225, 231
  esfera externa, 220
  esfera interna, 220
  nomenclatura, 228
comportamiento invertido, 519
comproporción, 151, 366, 415
compuesto semisándwich, 556
compuestos de 16 electrones, 527
compuestos de coordinación, 219
compuestos organometálicos, nomenclatura, 531
compuestos sándwich retorcidos, 556
Concha marina. *Véase* calcio, carbonato
concreto, 276
condensación, 124
condensación, reacción de, 513
conductividad eléctrica, 320
conductores mixtos, 598
configuración electrónica, 18, 20
conjunto base, 53
constante de autoprotólisis, 113, 116
constante de disociación, 492
constante de formación por etapa (para formación de complejos), 492, 493
constante de formación, 492
constante de fuerza, 175
constante de ionización ácida. *Véase* constante de acidez
conteo de electrones, 528-530
Cooper, par de, 299, 613
cooperatividad. *Véase* hemoglobina
coordenadas atómicas fraccionarias, 73
coral. *Véase* calcio, carbonato
corindón, 289, 311, 605
correlación de términos, 480
correlaciones de enlace, 61
corriente, intercambio de densidad de, 706
corrina, 717, 749
  Véase también cobalto; macrociclo
Cossee-Arlman, mecanismo de, 703
Cp. *Véase* compuestos con ciclopentadienilo; ciclopentadienilo, ligante
CPMAS-NMR, *véase RMN-PCGAM*
criolita, 309
cristal líquido, 639
cristales, crecimiento de, 761
cromato, 631
cromito, 633
CuA. *Véase* cobre
cuádruple, enlace, 454
cuadrupolar, momento, 177, 184
cuántica, mecánica, 11, 48
cuántico, confinamiento, 645
cuántico, rendimiento, 519
cuánticos, números, 13-14
cuánticos, pozos, 655, 656
cuánticos, puntos. *Véase* puntos cuánticos
cuantización, 12
cuarzo, 319, 334, 616
cubierta triple, 556
CueR, 758
  Véase cobre; sensores; factor de transcripción
cumeno, proceso 707
Curie, temperatura de, 606, 610
CuZ, 755
CVD. *Véase* deposición química en fase vapor
CVE. *Véase* electrones de valencia de los clusters
CVT. *Véase* vapor químico, transporte por
Czochralski, proceso, 165

de Broglie, 11
defecto de antisitio, 590
defecto extendido, 589, 591
defectos extrínsecos, 589, 591
defectos intrínsecos, 589
defectos, 589, 604
deficiencia electrónica, 64, 246, 288
deltaedros, 300
densidad de corriente, intercambio de, 706
densidad de estados, 105, 621
  orbitales *d*, 14
deposición con láser de pulsos, 653, 654
deposición física del vapor, 653
deposición química en fase vapor (CVD), 602, 654
  deposición de capa atómica, 654, 655
  epitaxia por haz químico, 655
  nanotubos de carbono, 664
deposición química en fase vapor metalo-orgánica, 602
deposición química, 602
descafeinado, 136
Desferral (desferrioxamina), 761
  Véase también terapia por quelatación; hierro
desferrioxamina. *Véase* Desferral
desfibriladores, 261
desmineralización, 761
  Véase también biomineralización
desorción, 697
desorción/ionización láser asistida por matriz, 185
desoxirribonucleico, ácido. *Véase* DNA
desplazamiento electrofílico, 305
desplazamiento químico, 178
desplazamientos 1,2-, 555
desproporción, 43, 151, 154, 417, 419
desulfuración, 267
detector de área, 172
deuterio, 240
Dewar-Chatt-Duncanson, modelo de, 536
diagonal, relación. *Véase* relación diagonal
diagrama de correlación, 67
diagrama de distribución, 115
diagrama volcánico, 698
diamagnético, 464
diamante, 297, 318, 319-320
diamantes sintéticos, 320
diars, ligante, 372
diborano, enlace, 65
diclorometano, 270
dieno, ligante, 537
difracción de electrones de baja energía (LEED), 696
difracción de polvos, 170
difracción, 169
difractómetro de cuatro círculos, 172
dihidrógeno, 535
dimetilformamida (DMF), 136
dimetilsulfóxido (DMSO), 117, 136
dinitrógeno, ligante, 537
diodos emisores de luz (LED), 635
dioxigenasa, 744
dip-pen, nanolitografía *véase nanolitografía de pluma mojada*
diprótico, ácido, 115
discótico, 640
discriminación nucleofílica, factor, 501
disociación, constante de, 492
disolución sólida, 81, 594
disoluciones sólidas intersticiales, 81
disolventes no acuosos, 135, 389
disolventes
  como ácidos y bases, 153
  cristalización, 220
disolventes, nivelación 116
dispersión, fuerzas de, 293
dispersión, interacción de, 96
dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID), 190
distancia de enlace de equilibrio, 41
distancia de enlace, 41
distorsión, 223
disulfuros, 396
ditioleno, 752
DMF. *Véase* dimetilformamida
DMSO. *Véase dimetilsulfóxido*
DNA, 350, 762
  como nanomaterial, 644
  condensación, 669
  ensamblado de nanopartículas inorgánicas, 670
  interacción con nanopartículas de oro, 669
  interacción con nanopartículas inorgánicas, 672, 673
doblado de proteínas, 767
doble capa, hidróxido 628
doble desplazamiento. *Véase* metátesis
dobles enlaces, 35
dolomita, 275
donador π, ligante, 471
dopaje, 106
dos equivalentes, proceso de 516
Dotarem, 764
  Véase también gadolinio
Down, proceso de, 260
Drago-Wayland, ecuación de, 134
DSC (calorimetría diferencial de barrido), 190
DSC *véase calorimetría diferencial de barrido*
DTA (análisis térmico diferencial), 189, 190
dueto, 35
duros y blandos, ácidos y bases 132
  clasificación de Golschmidt, 134
duros y blandos, ligantes 472

E. *Véase* operación identidad
EDTA, 227, 494
EECL. *Véase* energía de estabilización del campo de los ligantes
efecto de alternancia, 288
efecto invernadero, 330
eficiencia catalítica, 683
Eigen-Wilkins, mecanismo de, 505, 515
eje principal, 197
electrocatálisis, 705
electrofilia, 417
electrogénicos, bomba de iones, 742
electrointercalación, 621
electrólisis, 161, 244
electrolito sólido, 594
electrolitos de armazón, 596
electrolitos, 594
electroluminiscencia, 632

electronegatividad óptica, 485
electronegatividad, 30, 44
electrones de valencia de los clusters, 558
electronvoltios, 5
electroquímica, serie, 145
electroquímica, técnica, 190
electrospinning, proceso para fundir por, 676
electruros, 270
elemento abundante, 712
elementos reactivos al hierro, 757
eliminación reductiva, 565
Ellingham, diagrama de, 161
empaquetamiento compacto, 74, 84, 620
empaquetamiento hexagonal compacto, 75, 84
  en biología, 747, 748, 766
en. *Véase* etilendiamina
enantiómero, 202, 230
enantioselectivas, reacciones, 686
endergónico, 253
endocitosis. *Véase* células; tranferrina
energía de enlace, 41
energía de unión, 6, 7
energía potencial, curva de, 48
enlace covalente, 35
enlace firme (aproximación), 103
enlace fuerte (aproximación), 103
enlace triple, 35
enlace δ, 454, 455
enlace σ, metátesis, 565, 580
enlace, entalpía media de, 41
enlaces 3*c*,2*e* (3 centros-2 electrones), 277, 285, 290, 292, 300
enlaces metal-metal, 452, 557
enlace-valencia, teoría 48-50
entalpía de disociación de enlace, 41
entalpía de enlace, 41
entalpía de ganancia electrónica, 29
entalpía de red, 93
enterobactina, 725
  Véase también hierro; sideróforo
entropía de activación, 503
Epsom, sales de, 276, 379
equilibrio de coordinación, 491
ESCA, 184
esfalerita, 312
esfalerita, 86
esfera de coordinación primaria, 220
esfera externa, energía de reorganización, 516
esfera externa, mecanismo de, 512, 516
esfera interna, energía de reorganización de, 516
esfera interna, mecanismo de, 512, 514
esmeralda, 274
esmeril, 289
espato de Islandia. *Véase* calcio, carbonato
espectro de primer orden, 179
espectrofotometría, 173, 174, 188
espectrometría de masas, 185
espectroquímica, serie, 461
espectroscopia electrónica para análisis químico, 184
espectroscopia electrónica, 173
espectroscopia EPR (resonancia paramagnética electrónica), 181-183
espectroscopia ESR (resonancia del espín electrónico), 181
espectroscópicos, términos, 473, 479
espín electrónico, 14
espín nuclear, 178, 241
espín, apareamiento de, 48
espín, correlación de, 21
espín, paramagnetismo único del, 464
espín, prohibido por el, 486
espín, reglas de selección de, 486
espín, transiciones permitidas por, 479, 486
espinelas, 88, 279, 311, 602, 608
espín-espín, acoplamiento, 179
espín-órbita, acoplamiento, 474
espintrónica, 614
espodumeno, 260
esqueleto hipertetraédrico, 629
estado basal, 18, 20
estado de oxidación, 39, 100, 528
estado de transición, 498
estado de transición, efecto, 502
estaño, 317
  alótopos, 318
  complejos, 329
  compuestos organometálicos, 319, 343
    derivados halogenados, 344
  estanano, 326
  halogenuros, 329
  óxidos
  producción, 319
estereoquímicamente inerte, 47
estibinita, 350
estratosfera, 404
estroncio, 273
  carburo, 281
  fluoruro, 278
  óxido, 279
  peróxido, 279
  reactividad, 275
  usos, 276
estructura atómica, 10
estructura cristalina, artificial, 655, 657, 658, 660
estructura de bandas, 621
estructura de esqueleto, 623
estructura electrónica, 102
estructura en capas, 620
estructura fina de rayos X extendida, 185
estructura hiperfina, 183
  estructura, 91, 967
etanoico, ácido, 689
éteres corona, 269
etilendiamina, 227, 268
etilendiaminatetraacetato, ion 269, 284
etilendiamintetraacético. *Véase* EDTA
etileno, óxido, *Véase* oxirano
EXAFS (estructura fina de rayos X ampliada), 185
exceso enantiomérico, 693
exergónico, 253
exocitosis. *Véase* células; transferrina
extracción química, 160
extradiol oxigenasa. *Véase* oxigenasa

Fajans, reglas de, 33
fase binaria, 84
fase, 171
feldespatos, 319, 339
fem, 144
fermentación, 242
Fermi, niveles de, 104
ferredoxina, 733
  Véase también transferencia de electrones; cluster de hierro y azufre
ferricromo, 725
  Véase también sideróforos de hierro
ferrihidrita, 727
ferrilo, 741
ferrimagnetismo, 607
ferrita, 608
ferritina, 726, 757
  Véase también hierro
ferroceno, 525, 542, 552, 553
ferrocinio, 554
ferroeléctrico, 609
ferromagnetismo, 606
ferrosilicio, 275
fertilizantes, 370, 380
Fischer, carbeno de, 544, 549
fisión nuclear, 7
fisisorción, 697
flúor, 400
  clorofluorocarbonos, 422
  fluorídrico, ácido, 407
  hidroflúorocarbonos, 403
  hidrógeno, fluoruro de, 129, 349, 403, 406
  hipofluoroso, ácido, 418
  interhalógenos, 408, 409
  oxígeno, difluoruro, 413
  policationes, 410
  politetrafluoroetileno, 422
  reactividad, 401, 405
  tetrafluoroborato, 415
  trifluorometansulfónico, ácido, 406
  uranio, hexafluoruro, 403
  usos, 403
fluoración del agua, 403
fluorenilo, ligante, 563
fluorescencia, 488
fluorita, 86, 402
fluoroapatita, 349
fluoroapatita, 403
fluorocarbonos, 422
fluorófilos, 318
fluorosis, 403
fluoruros, 603, 618
fluxionalidad, 180
formación de complejos, 130
formación global, constante de, 492
formato deshidrogenasa, 752
fosfatasa ácida. *Véase* fosfatasa
fosfatasa alcalina, 737
  Véase también catálisis ácido-base; zinc
fosfatasas, 738
fosfatos, 124, 627
fosfazenos, 370-371
fosfinas, 350, 358, 367, 533
fosforescencia, 488, 632
fosfórico, ácido, 124, 349, 350, 369
fósforo(III), óxido 367
fósforo(V), óxido 124, 367
fósforo, 347, 348
  difosfatos, 124
  fosfatos condensados, 369
  halogenuros, 359-361
  hexafluorofosfato, 415
  hidrogenofosfato, 350
  metafosfato, 124
  organofosfinas, 358
  ortofosfatos, 124
  oxoácidos, fuerza, 121
  oxoaniones, 368
  papel biológico, 124, 350
  polifosfatos, 124, 369
  presencia en la naturaleza y obtención, 349
  usos 350
fósforos (materiales fotoluminiscentes), 632
fosforoso, ácido, 120, 367
fosfuros, 354

fotoconductores, 312
fotoelectrones, 185
fotoelectrónica ultravioleta, espectroscopia (UPS), 184
fotoelectrónica, espectroscopia (PES), 55, 184-185
fotoelectrónico, espectro, 62
fotografía, 445
fotosíntesis, 378, 747-749
fotosistemas, 747
fototerapia, 763
Fourier, transformada de, 176, 178
francio, 258
Franck-Condon, principio de, 487, 516
Frasch, proceso, 379
frecuencia de rotación (de un catalizador), 683
Frenkel, defecto de, 590
Friedel-Crafts, catalizador de, 309
Frost, diagramas de, 155, 158, 361, 369, 416
fuegos pirotécnicos, 277
fuerza atómica, microscopia de, 646
fuerza electromagnética, 3
fuerza electromotriz estándar, 144
fullerenos, 76, 318, 321-333, 636
fulleruros, 322, 636
función de distribución radial, 16
función de onda radial, 15
funcional de la densidad, teoría del, 192
Fuoss-Eigen, ecuación de, 506
fusión nuclear, 7

gadolinio, 764
galena, 379
galio, 287
  extracción, 289
  monohalogenuros, 310
  sulfuros, 312
  tetrahidrogalato, ion, 308
  trihalogenuros, 309
  usos, 289
galio, arsenuro, 312, 354, 634, 635
galio, hidruro, 308
galio, óxido, 289
gas noble, ligante, 545
gases de invernadero, 242, 244, 275, 404
gases inertes. *Véase* Grupo 18
gases nobles. *Véase* Grupo 18
gases raros. *Véase* Grupo 18
gerade, 56
germanio, 317, 326
  germano, 292
  óxidos, 334
  producción, 319
  semiconductividad, 319
  tetrahalogenuros, 328
Gibbs, energía de, 143
Gillespie, Ronald, 45
giromagnética, relación 177
gis. *Véase* calcio, carbonato
Goldschmidt, clasificación de, 134
Goldschmidt, radios de, 80
Graetzel, ceda de, 650
grafito, 297, 615
Grignard, reactivos de, 282, 295, 298, 313, 344, 372
Grupo 1, 145, 258-260, 395-396, 379
  ácidos y bases de Lewis, 126
  amidas, 115
  compuestos, 262-272
  compuestos de intercalación con grafito, 336
  dicarburos, 336
  disolución en amoniaco líquido, 135
  en amoniaco líquido, 356
  presencia en la naturaleza y obtención, 259-260
  usos, 260
Grupo 13, 287-289
  acidez de Lewis, 127, 291, 309
  clusters de boro, 299-307
  compuestos desde el aluminio hasta el talio, 308-312
  compuestos organometálicos, 313-314
  compuestos simples de boro, 290-298
  presencia en la naturaleza y obtención, 289
Grupo 14, 317
  ácidos de Lewis, 127
  carbono parcialmente cristalino, 323
  compuestos extendidos de silicio y oxígeno, 338-342
  compuestos organometálicos, 342-345
  compuestos simples, 324-327
  diamante y grafito, 319-321
  fullerenos, 31-33
  presencia en la naturaleza y obtención, 318-321
  semiconductores, 634
  usos, 319
Grupo 15, 247-248
  ácidos de Lewis, 128
  compuestos organometálicos, 371-374
  compuestos simples, 353-371
  fluorocarbonos, 422
  hidruros, 383
  presencia en la naturaleza y obtención, 348-350
  superácidos, 128
Grupo 16
  ácidos de Lewis, 128
  compuestos cíclicos y clusters, 396-398
  compuestos simples, 381-396
  presencia en la naturaleza y obtención, 377-381
  usos, 377-381
Grupo 17, 400-401
  ácidos de Lewis, 129
  compuestos con oxígeno, 412-421
  estructura molecular, 404
  fluorocarbonos, 330, 403, 422-423
  interhalógenos, 408-409
  polihalogenuros, 411-412
  presencia en la naturaleza y obtención, 401-403
  pseudohalógenos, 407-408
  tendencia de las propiedades, 404-409
  usos, 403-404
Grupo 18, 425-406
  compuestos, 427-432
  presencia en la naturaleza y obtención, 426
  usos, 427
Grupo 2, 273-274
  ácidos y bases de Lewis, 126
  compuestos, 277-285
    hidruros salinos, 249
    nitruros, 354
    ozónidos, 379
    peróxidos, 395
    polonuros, 396
    selenuros, 396
    sulfuros, 396
    superóxidos, 395
    telururos, 396
  presencia en la naturaleza y obtención, 274-275
  usos, 275-277
grupo entrante, 491
grupo principal, elementos, 9
grupo puntual, 199
grupo puntual, simetría de, 196
grupo saliente, 491
grupo, orden, 205
grupos cúbicos, 201
guanina, 762

h. *Véase* grupo, orden de
Haber, proceso, 350, 353, 356, 362
Haber-Bosch, proceso, 356
Hall-Heroult, proceso, 166, 289
halógenos. *Véase* grupo 17
hapticidad, 531
Hartree-Fock, método, 192
haz molecular epitaxial, 653
hcfcs. *Véase* hidroclorofluorocarbonos
Heck, reacción de, 692
Heisenberg, 11
helio, 5, 425-427
  complejo con fullereno, 431
hemocianina, 729
  Véase también cobre; oxígeno
hemoeritrina, 729
  Véase también hierro; oxígeno
hemoglobina, 378, 728
heterolítica, disociación, 245
heterolítica, ruptura, 254
heteronuclear, acoplamiento, 179
heteropolioxometalato, 449
hfcs. *Véase* hidrofluorocarbonos
hibridación, 50, 66
hidrazina, 357
hidroboración, 292, 308, 313
hidrocarbonilación, 687
hidroclorofluorocarbonos, 422
hidrofluorocarbonos, 403
hidroformilación, 687
hidrogenación, 245, 252
  alquenos, 685
hidrogenasas, 242, 535, 733, 755
hidrógeno, 5, 48, 172, 239, 698, 706
  agua, 382
  celdas de combustible, 244, 382
  ciclo, 242, 755
  clatratos de agua, 249
  combustión, 245
  complejos hidruro del bloque *d*, 244
  disociación hemolítica, 245
  disociación heterolítica, 245
  distancia de enlace, 242
  economía, 244
  enlaces de, 112, 247-249, 356, 382, 406
  entalpía de enlace, 242
  fluoruro, 129, 349, 403, 406
    como disolvente, 135
    enlaces de hidrógeno, 59, 247
    superácido, 129
  isótopos, 3, 240
  ligante, 535, 549
  peróxido, 382, 384
  producción industrial, 243
  propiedades nucleares, 240-241
  reactividad, 245
  ultrapurificación, 252
hidrogenoides, átomos, 10
hidrogenoides, niveles de energía, 13
hidrogenoides, orbitales, 15
hidrólisis básica, 510
hidrometalúrgica, extracción, 164

hidronio, ion, 112
hidrosililación, 292, 326
hidroxiapatita, 349, 627, 737
Véase también hueso
hidroxilamina, 358
hidroxoácido, 118
hidruros metálicos no estequiométricos, 250
hidruros metálicos, baterías, 252
hidruros, 755
baterías de hidruros metálicos, 252
enlace de hidrógeno, 247
estabilidad, 252
hidruros metálicos, 246, 250
hidruros moleculares, 246, 247
hidruros salinos, 246, 249
metátesis, 255
ruptura heterolítica, 254, 256
ruptura homolítica, 254, 255
síntesis, 253
Véase también hidrógeno, ligante
hielo, estructura, 248
hierro, 79, 183
en biología, 724-727, 731-732, 741, 755-758, 765
hierro, ciclo, 724
hierro, elementos sensibles al, 757
hierro, proteína (proteína Fe), 754
hierro, proteína reguladora de, 757
hilarante, gas, 366
hipercoordinado, 337
hipervalente, 40, 64, 308, 411
hipoxia, factor inducible, 757
histéresis, 606
holoenzima, 715
HOMO (orbital molecular más alto ocupado), 58, 352, 404
homolépticos, carbonilos 546
homolépticos, complejos 546
homolítica, disociación 245
homonuclear, acoplamiento 179
hueso, 627, 737
Hund, regla de, 21

i. *Véase* centro de inversión
icosaédrico, grupo, 201
ICR, 186
identidad, operación de, 196
IE (ionización por impacto electrónico), 185
I_h. *Véase* icosaédrico, grupo
imagenología, 763-764
imán molecular, 639
imidazol, 717
incertidumbre, principio de, 12
indenilo, ligante, 563
indio, 287
extracción, 289
monohalogenuros, 310
sulfuros, 312
trihalogenuros, 309
usos, 289
indio, hidruro, 308
indio, óxido, 311
industria de cloroalcali, 261, 265, 402
infrarrojo, espectroscopia de, 176, 695
inorgánicos con polímeros, 674, 675, 676, 677
inorgánicos-orgánicos, 673, 674
inserción 1,2-, 568
inserción migratoria *1,1*, reacción de, 566
inserción, 621
interacción fuerte, 3, 5
intercalación representada, 622
intercalación, compuestos de, 297, 321, 619, 621
intercambio atómico, defecto de, 590
intercambio doble, 614
intercambio iónico, cromatografía, 573, 583
intercambio, mecanismo de, 497
interconversión, 180
intercruzamiento entre sistemas, 488
interferencia constructiva, 12
interferencia destructiva, 12
intermetálicos, compuestos, 82
intradiol oxigenasa. *Véase* oxigenasa
inversión, operación de, 198
iones metálicos, proteínas activadas por, 715
iones, bombas de, 714
iones, difusión, 594
iónica, movilidad, 594
iónico, enlace, 71, 92
iónico, intercambio, 625
iónico, modelo, 83, 119
iónicos, líquidos, 708
iónicos, radios, 23, 89, 100, 169
iónicos, sólidos, 83
ionización por electrospray, 186
ionización por impacto electrónico, 185
ionización, energía, 26
Ionización, entalpía, 26
ionización, segunda energía de, 26
ionóforo, 720
IR, espectroscopia, 208
irreducible, representación, 204
Irving-Williams, serie de, 494, 713, 724, 746
isodensidad, superficie de, 192
isoelectrónico, 296, 353
isolobales, analogías 559
isolobalidad, 51-52, 559
isomería, 229
geométrica, 221, 231
óptica, 230, 232
isomérico, desplazamiento, 184
isosbéstico, 175
isotáctico, 704
isotopómeros, 240
isótopos, 3, 187
itrio y aluminio, granate (YAG), 577
itrio y hierro, granate (YIG), 577

Jacobsen, oxidación de, 694
Jahn-Teller, efecto de, 223, 467, 495, 539
Jahn-Teller, efecto dinámico de, 467
jaula, complejos, 225

Kapustinskii, ecuación de, 98, 266, 279
kernita, 289
Ketelaar, triángulo de, 44, 80, 83, 88
Koopman, teorema de, 184
kriptón, 425
clatratos, 426
fluoruros, 431

lábil, 495
laccasa, 743
Véase también centro azul de cobre; oxidasa
lantánicos ver lantanoides
lantánida, contracción, 25, 90, 437
lantanoides, 572
lantanoides, compuestos iónicos, 575
Laporte, regla de selección de, 486
láseres, 488
cascada cuántica, 656
Latimer, diagramas de, 153, 158, 367
latón, 82, 593
LED, 631
LEED (difracción de electrones de baja energía), 696
lepidolita, 260
Lewis, ácidos y bases. 125-129, 219, 291
complejos de los metales *d*, 131
disolventes ácidos, 136
disolventes básicos, 136
disolventes neutros, 136
duros y blandos, 132
formación de complejos, 130
parámetro de acidez, 134
reacciones de desplazamiento, 131
reacciones de metátesis, 131
reacciones de sustitución, 131
Lewis, estructuras de, 35, 409, 411
LFSE. *Véase* energía de estabilización del campo de los ligantes
ligante aceptor π, 472
ligante tipo L, 529
ligantes criptando, 269
ligantes espectadores, 496, 507
ligantes, 219, 226-227
bidentados, 229
ligantes, sustitución de, 491, 561
lignina, 267
lisosomas. *Véase* células
litio, 80, 145, 258, 259
baterías, 261
butil litio, 271, 307
condición bipolar, 260
en biología, 765
menas, 260
metil, 271
relación diagonal con Mg, 259
litio, carbonato, 265
litio, hidróxido, 265, 268
litio, nitruro, 254, 267, 352, 354, 597
litio, óxido 86, 141, 263
litio, ozónido 264
litio, tetrahidroaluminato 254
litio, tetrahidroborato 254
litófilo, 134
litosfera, 134
lluvia ácida, 275, 388
LMCT, transición de transferencia de carga del ligante al metal, 484
Lowenstein, regla de, 626
Lowry, 111
luminiscencia, 488, 631, 632
LUMO (orbital molecular más bajo desocupado), 58, 404, 352
luz, antena atrapadora de, 747
Lyman, series de, 11

macrocíclicos, ligantes, 269, 513
Madelung, constante de, 95, 109
madera, pulpa de, 267
Mágico, Ácido, 129
Magnesia, Leche de, 276, 280
magnesio, 738, 273
abundancia y obtención, 274-5
aleaciones, 275
dolomita, 274, 275
en biología, 275, 284, 766
Leche de Magnesia, 276, 280
organomagnesianos, 285
reactividad, 275

reactivos de Grignard, 276, 285
Sales de Epsom, 276
magnesio, carburo 281
magnesio, cloruro 274, 278
magnesio, diboruro 299
magnesio, hidróxido 274, 280
magnesio, nitruro 275, 352
magnesio, óxido 276, 279
magnesio, peróxido 279
magnesio, yoduro 278
magnesita, 274
magnetismo, 606
magnetita, 378, 760
magnetometría, 190
magnetorresistencia colosal, 614
magnetorresistencia, 614
magnetotáctica, bacteria, 760
manganeso, 80
MAO (metil aluminoxano), 703
mapas estructurales, 91
Marcus, ecuación de, 517
Marcus, relación cruzada de, 519
mármol. *Véase* calcio, carbonato
MAS RMN, 181
masa atómica, 3, 9
materiales bioinorgánicos, 668
materiales moleculares 637
matrices, aislamiento en, 176, 412
matrices, representación con, 216
mecanismo asociativo, 497
mecanismo de base conjugada, 511
mecanismo de Cossee-Arlman, 703
mecanismo disociativo, 497
Meissner, efecto, 611
membranas, 711
Mendeleev, 9
mercurio, 79, 435
mercurio, celdas 261
mercurio, dicloruro, 295
mesogénico, 640
mesoporosos, materiales, 666, 667
metafosfato, 124
metal-amoniaco, soluciones, 268
metales acuñables, 443
metales del bloque *d*
baterías de hidruros metálicos, 252
hidruros metálicos, 250, 251
monosulfuros, 396
polioxoanión, 124
metales, 8, 71, 77, 78, 102, 607
tóxicos, 435
metálico, enlace, 71, 436
metálico, radio, 24
metálicos, óxidos, 603
metaloboranos, 306
metalocenos, complejos, 552, 703
metalociclos, 569
metaloenzimas, 353
metaloides, 8, 287
metaloneuroquímica, 767
metalo-orgánicos, esqueletos, 630, 666, 668
metaloproteínas, 715
metano monooxigenasa, 746
metano, clatratos de, 249, 325
metanógeno, 242
metanol
carbonilación, 689
síntesis, 244
metanol, carbonilación, 689
metanol, síntesis, 244
metátesis, reacciones de, 131, 254, 255, 291, 292, 308, 372
metil aluminoxano (MAO), 703
metilmalonil CoA mutasa, 750
Véase también cobalto; coenzima B12
metilo, transferencia, 750
metilo. cianuro, *Véase* acetonitrilo
metionina sintasa, 750, 751
método del donador por pares, 528, 530
método del ligante neutro, 528
meturos, 116, 280
mica, 319, 338
micela inversa, síntesis de nanopartículas, 651
microestados, 473, 373, 376
microscopia de barrido del campo óptico cercano, 647
microscopia de barrido por tunelaje (STM) , 646, 696
microscopia de sonda de barrido, 646
microscopia electrónica , 647
Miocrisina, 763
mioglobina, 727
mitocondria, 712, 730
mobilidad iónica, 594
MOCVD, 602
modelado por computadora, 191
modificación postraslacional, 715
modificadores, 617
modos normales, 175, 208, 209
molécula polar, 202
molecular
imán, 639
tamiz, 625
vibración, 175, 208
moleculares, formas, 45, 66
moléculas diatómicas heteronucleares, 58
moléculas diatómicas homonucleares
teoría de orbitales moleculares, 55
teoría de enlace-valencia, 49
moléculas poliatómicas, teoría del enlace valencia , 49
moléculas quirales, 202-203, 230, 232
molibdeno y hierro, proteína (proteína MoFe), 754
Molibdeno
en biología, 751, 752, 766
molibdopterina, 717, 718
Véase también ditioleno
Molina, Mario, 404
momento dipolar transición del, 486
monacita, 572
monel, metal, 401
monocristal, difracción 170
mononuclear, ácido, 119
monooxigenasa, 744
monóxido, 603
Monsanto, proceso, 689
mordiente, 311
morfosíntesis, 661, 662, 664
moscovita, 339
Mössbauer, espectroscopia, 183
movilidad electrónica, 312
mulfifásico, 694
Mulliken, electronegatividad de, 32
multiplete, 179
multiplicidad, 475

NAE, regla del, 526
naftaleno, 320
nanocables, 663
nanocompósitos, 651, 670
nanofabricación
de abajo hacia arriba (bottom-up), 648, 657, 661
de arriba hacia abajo (top-down), 648, 661
nanograbado, grabado en relieve asistido con láser, 652
nanolitografía de pluma mojada (dip-pen), 647
nanomateriales, 643, 644
nanopartículas, núcleo-coraza, 646
nanoplatos, 665-666
nanotecnología, 644
nanotubos, 244, 296, 322, 663-665, 676
NASICON, 594, 497
Néel, temperatura de, 606
nefelauxética, serie, 483
nefelauxético, parámetro, 483
nemática, fase, 640
neón, 425
complejo con fullereno, 431
usos, 427
Nernst, ecuación de, 146
neurotransmisores, 747
neutrones, 3
neutrones, difracción de, 172
nido, estructura, 301
níquel
en biología, 757, 766
tetracarbonil, 525
níquel, arsenuro, 84, 87
níquel, monóxido, 591, 603, 604
nitrato reductasa, 755
nítrico (nitrógeno(II)), óxido 362, 365, 755
nitrificación, 351
nitrogenasa, 353, 753, 754
nitrógeno, 347
abundancia, 349
activación, 352
agua regia, 363
azidas, 355
azufre, compuestos con, 398
cationes polinitrógeno, 355
cianógeno, 335
cianuro, 335
ciclo, 351, 753, 754
electronegatividad, 353
estados de oxidación, 156, 353
fertilizantes, 357
fijación, 353
fosfacenos, 370
Haber, proceso, 353
halogenuros, 359, 361, 411
hidrazina, 356
hidroxilamina, 358
monóxido, como ligante (nitrosilo), 538, 563
nitrato, ion, 362
nítrico, ácido362
nitronio, ion, 392
nitroso, ácido, 365
nitrosonio, ion, 365
nitruros covalentes, 354
nitruros intersticiales, 354
nitruros salinos, 354
oxígeno, compuestos con, 361-366
oxoácidos, fuerza de los, 121
pseudohalógenos, 407
pseudohalogenuros, 408
reactividad, 352
nitroso (nitrógeno(IV)), óxido, 364
nitruro, complejos, 452

nitruros del bloque *d*, 354
nitruros, 353-354, 603, 617
Nivelación. *Véase* nivelación de disolventes
niveles, 13
no estequiométrico, 592
no lábil, 495
no metales, 8
NO sintasa, 755
Nóbel, Premio, 318
nodos angulares, 15
nodos radiales, 15
nucleación
  heterogénea, 651
  homogénea, 648, 651
nucleares, reacciones, 5-7
nucleares, reactores, 7, 574
núcleo (célula). *Véase* células
núcleo apantallado, 178
núcleo desapantallado, 178
nucleofilicidad, 496, 500
nucleones, 3
nucleosíntesis, 5, 6, 287
  decaimiento beta, 7
núclido, 5
Número atómico efectivo, regla, *véase* NAE, regla del
número atómico, 3
número cuántico principal, 20, 24
número de coordinación, 74, 85, 89, 96, 220
Número de masa. *Véase* masa atómica
número de nucleones. *Véase* número de masa
número de oxidación, 39, 157
número de rotación. *Véase* frecuencia de rotación
Nyholm, Ronald, 45

octaédrico, complejo, 460
octaédrico, hueco, 76
octeto, regla del, 35
ocupación, factor de, 608
O_h. *Véase* grupos cúbicos
Olefinas, metátesis de, *Véase* alquenos, metátesis de
óleum, 392
omanes unimoleculares (SMM), 639
onda, función de, 12, 16, 48, 51
onda-partícula, dualidad, 11
ópalo, 319
operación de inversión, 198
ópticamente activo, 202, 231
orbital atómico, 13, 18
orbital de no enlace, 55
orbital híbrido, 50
orbital molecular ocupado por un solo electrón (SOMO), 58
orbital, aproximación, 18
orbitales atómicos, combinación lineal de, 53
orbitales degenerados, 14, 205
orbitales delta, 57
orbitales frontera, 30, 58
orbitales moleculares, teoría 51, 52-62
orbitales *p*, 14
orbitales, 14
orden de enlace, 60
organelos, 712
organización, energía de, 516, 731
organomagnesiación, 285
organometálico, 135
Orgel, diagramas de, 481
oro, 763
oropimente, 349
ortofosfato, 124
ortorrómbico, 73
oscilantes, reacciones, 415
osmio, tetróxido, 141
osteoblastos, 761
osteoclastos, 761
Ostwald, proceso, 350, 362
oxidación, 141, 148, 165
  alqueno. *Véase* proceso Wacker
oxidación, catálisis 707
oxidasas, 741
óxido ácido, 122
óxido binario, 600
óxido nitroso reductasa, 755
oxidonitruros, 618
óxidos básicos, 122
óxidos complejos, 600, 605
óxidos vítreos, 615
oxigenasa dependiente del oxoglutarato *Véase* oxigenasa
oxigenasa, 744, 757
oxigeno atmosférico, 150
oxígeno, 77, 376, 756, 757
  abundancia, 377
  agua, 382
  difluoruro, 385, 413
  en la atmósfera, 378
  evolución y fotosíntesis, 748-749
  óxidos de halógenos, 385
  oxoaniones, 385
  peróxido de hidrógeno, 382, 384
  peróxidos, 395
  reactividad, 387
  reenlace, mecanismo, 745
  sensores de, 598
  singulete, 378
  superóxidos, 395
  transferencia, 752
  usos, 377
oxirano, 377
oxoácidos, 118, 119, 121
oxófilos, 318
ozono, 378
  destrucción, 404, 422
  ozónidos, 264, 379

p, banda, 104
P, cluster, 754
p, semiconductor tipo, 107
P450 (citocromo P450), 744
paladio, 767
par de electrones sin compartir, 35
par inerte, efecto, 288, 328, 353, 367
paramagnetismo, 464, 606
parámetro electrostático, 98, 132, 395
partículas metálicas, 696
Paschen, series de, 11
pasivación, 149
Pauli, principio de exclusión, 18, 48
Pauling, electronegatividad de, 30, 44
Pauling, reglas de, 120, 121, 414
pecblenda, 573
Peierls, distorsión de, 638
películas epitaxiales, 653
penetración, 19
pentametilciclopentadienilo, ligante (Cp^*), 543
periodicidad, 8
periodo, 23
perla. *Véase* calcio, carbonato de
perovskita, 87, 279, 594, 609, 618
  estructuras artificiales, 659
peroxidasa, 741
peroxisoma. *Véase* células
PES (espectroscopía fotoelectrónica), 55, 184-185
petróleo, 385
petroquímicos, 137
pH, 158
pi, orbitales, 56
piedra caliza. *Véase* calcio, carbonato
piezoelectricidad, 610
pigmentos, 630
pirofilita, 338
pirometalurgia, 162
plano de corte, 592
plano de deslizamiento cristalográfico, 592
plano especular, 197
planos nodales, 15
plantilla, efecto, 514
plantillas (zeolitas), 625
plastocianina, 734
platino, 638, 697, 762
platino, metales del 443
plomo, 317
  dihalogenuros, 329, 590, 597
  óxidos, 141, 334
  plumbano, 326
  tetraetil, 344
  tetrahalogenuros, 329
plomo, producción, 319
plomo-ácido, baterías 380
plutonio, 761
pnictógenos. *Véase* Grupo 15
polar, molécula, 202
polarizabilidad, 32, 132
polarización cruzada , 181
polialquenos, 702
poliatómicas, moléculas, 62-8
poliborato, 296
policlorotrifluoroetileno, 135
polieno, ligante, 537
poliestireno, 703
polietileno, 568
polimerización, estereorregular, 704
polimetálicos, complejos, 225
polimorfismo, 79
polioxoanión, 123
polioxometalato, 448
polipropeno, 705
polipropileno, 702
poliprótico, ácido, 115
politetrafluoroetileno, 135, 405, 422
politipos, 74, 77
polonio, 376, 381
  halogenuros, 385
polvo para hornear, 266
pólvora, 267, 277, 380
porfirinas, 284, 707, 717, 731
positrones, 5
potasa, 260
potasio, 258
  abundancia, 260
  álquilos, 270
  en biología, 765
  extracción, 260
  fertilizante, 261
  industria cloroalcalina, 261
  isótopos, 260

jabón, 261
transporte de iones, 269
potasio, canal, *Véase* canales iónicos
potasio, carbonato, 265
potasio, cloruro, 93, 263, 591
potasio, hidrogenocarbonato, 266
potasio, hidróxido, 265
potasio, nitrato, 267
potasio, superóxido, 264
potencial estándar, 143
Pourbaix, diagrama de, 150, 159
Powell y Sidgwick, 45
preciso en electrones, 246
primera energía de ionización, 26
principio de Aufbau. *Véase* principio de construcción progresiva
principio de construcción progresiva, 20, 54, 57
probabilidad, densidad de, 12
problema de correlación electrónica, 192
procariótica. *Véase* células
procedimiento SCF (campo autoconsistente), 192
proceso de contacto, 392
procesos de un equivalente, 515
procesos EC (electroquímicos), 191
procesos EC, 191
producto directo, 214
producto iónico del agua. *Véase* constante de autoprotólisis
prolil oxigenasa. *Véase* oxigenasas
proquiral, estructura, 686
proteínas, plegado de, 767
proteínas, representación de la estructura, 718
protio. *Véase* hidrógeno
protólisis, 308
protones, bomba de, 112
proyección, 73
proyección, operador de, 214, 217
pseudohalógenos, 335
pseudohalogenuros, 335
pterina, 752
Véase también molibdeno
ptfe. *Véase* politetrafluroetileno
puente, ligantes, 228, 531
punto crítico, 136
punto, defectos de 589
puntos cuánticos, 645
síntesis, 649, 650
Pyrex, 617

quelato, 227
quelato, efecto, 494
química de materiales, 588
química supramolecular. *Véase* supramolecular, química.
quimiosmótica, teoría, 730
quimisorción, 697
quinasa, 738
quiralidad de ligantes, 235

Racah, parámetro de, 478, 482
radicales libres en cadena, reacción por, 245
radio covalente, 24, 41
radio, 273
radiactividad, 275
usos, 276
radioimagenología, 763
radiolariana, 760
radionúclido, 626
radios atómicos, 23, 24, 80, 169
radios de Goldschmidt, 80
radón, 425
fluoruros, 431
radiactividad, 427
Raman, espectroscopia, 176, 208
Raney, níquel, 699
rapidez de reacción, paso determinante de la, 496, 497
rapidez, ley de, 497
Rasching, proceso, 357
Ray-Dutt, torsión de, 512, 513
rayos cósmicos, 240
rayos X 169
difracción 169
espectroscopia fotoelectrónica (XPS), 184, 696
reacción de desplazamiento, 243
reacción de gas de agua, 243
reacción retardada, 519
reacciones a altas temperaturas, 600
reacciones de desplazamiento, 131
reacciones de reloj, 415
reacciones en cadena, 7
reacciones prontas, 519
redes centradas en el cuerpo, 72
cúbica centrada en el cuerpo, 78
redes centradas en las caras, 72
cúbico centrado en las caras, 75
Redes cristalinas, 72, 170
redes cúbicas, 72, 73
empaquetamiento cúbico compacto, 75, 84
redes hexagonales, 73
redes primitivas (cúbicas), 72
cúbica simple, 78, 79
redox, 141
bloque *d*, 440
condensación, 560
estabilidad, 148
par, 142
reducción, 141, 149, 161
reflexiones, 170
regla de exclusión, 209
regla de los 18 electrones, 526
regulador de fumarato y nitrato (RFN), 757
Véase también cluster de hierro y azufre
rejalgar, 349, 352
relación diagonal, 259, 274, 288
relación radial, 90
relatividad, teoría, 6
relativísticos, efectos, 26
reloj atómico, 262
renio, trióxido, 605
representación, 212
irreducible, 217
representativo, 216
representativos, elementos, 10
repulsión de pares electrónicos de capa de valencia. *Véase* modelo VSEPR
repulsión electrón-electrón, 472
resistividad eléctrica, 297
resonancia ciclotrónica de iones, 186
resonancia magnética nuclear (RMN), 177, 240
resonancia magnética, 177
resonancia paramagnética electrónica, 181
Resonancia Raman, espectroscopia, 176
resonancia, 36
resonancia, híbrido de, 37
retículo endoplásmico. *Véase* células
retrodonación π, 532, 562
reversibilidad microscópica, 567
ribosa 1,5 difosfato carboxilasa, 738
rico en electrones, 246
Rieske, centro de, 734
Rietveld, método de, 171
RMN de sólidos, 180
RMN. *Véase* resonancia magnética nuclear
RMN-PCGAM, 181
RNA, 350
Rochow, proceso, 343
ROMP (polimerización por metátesis por apertura del anillo), 691
rotación impropio, eje de, 198, 202, 232
rotación interna, 555
rotación, 196
rotación, eje de, 197
Rowland, Sherwood, 404
rubí, 289, 311, 605
rubidio, 258
fibra óptica, 261
óxidos, 264
presencia en la naturaleza y obtención, 260
vidrio, 261
rubisco. *Véase* ribosa-1,5-difosfato carboxilasa
Ruddlesden-Popper, fases de, 610, 611, 618, 659
Russell-Saunders, acoplamiento de, 474, 579
rutenio, 763
rutenio, dióxido 707
rutilo, 87, 171, 633
Rydberg, constante de, 11

s, bloque, 102
s, orbital, 14
sal gema, 84, 85, 402
salitre, 267, 356
sándwich, compuestos, 552
sándwich, estructura, 620
Schlenk, equilibrio, 285
Schoenflies, símbolo de, 199
Schottky, defecto de, 589
Schrock, carbeno de, 544
Schrödinger, ecuación de, 11
Schrödinger, Edwin, 11
secundaria, estructura, 715
selección, regla de 485, 486
selectividad, 683
selectividad, filtro, *Véase* canales iónicos
selénico, ácido, 392
selenio, 376
ácido selenoso, 381
alótropos, 381
dióxido 388
halogenuros, 385
oxoaniones, 392
policationes, 397
poliselenuros, 397
presencia en la naturaleza, 380
selenuro de hidrógeno, 383
toxicidad, 381
trióxido 388
usos, 381
selenuros, 396
semiconductividad, 319
semiconductor tipo *p*, 107
semiconductores extrínsecos, 106
semiconductores intrínsecos, 106
semiconductores tipo *n*, 106
semiconductores, 103, 312, 354, 602, 633
semiempíricos, métodos, 191
semimetales, 105, 320
semirreacción, 142, 147
sencillo, enlace, 35

sensibilizador, 632
sensores de gravedad, 760
sensores, 756
series de Balmer, 11
Sharpless, epoxidación de, 693
sideróforos, 724
sigma, orbitales, 55
silanos, 324
silicatos, 124, 134, 332, 627
sílice, 695, 760
  acidez, 137
  polimorfismo, 624
silicio, 312, 317, 634
  aluminosilicatos, 137, 338
  asbestos, 333
  carburos metaloides, 336
  disilicato, 333
  en biología, 766
  ferrosilicio, 275
  hidrosililación, 292, 326
  metasilicato, 333
  metilclorosilanos, 343
  organocompuestos, 342
  ortosilicato, 333
  producción, 319
  semiconductores, 319, 354
  sílice amorfa, 334
  tetrahalogenuros, halosilanos, 328
  trisililamina, 335
  vidrios, 334
silicio, nitruro, 335, 618
siliciuros, 338
silicón, polímeros, 334
  polisiloxanos, 343
simetría, elemento, 196
simetría, especies, 204
simetría, operación, 196
sincrotrón, fuente, 172
sindiotáctico, 704
sinergístico, 532
sinterizado, 616
síntesis en fase vapor
  deposición física de vapor, 653
  deposición química de vapor, 651
  nanopartículas, 650, 651
  síntesis de plasma, 651
síntesis en solución, 601
  micela inversa, 651
  nanopartículas, 648, 649, 650
  recipientes de reacción en nanoescala, 652
síntesis, 600
sistemas cristalinos, 72
sitio ácido superficial, 695
sitio básico superficial, 695
S_n. *Véase* rotación impropia
sobrepotencial, 166
sobretonos, 175
sodalita, jaula de, 342
sodio, 80, 258
  abundancia y extracción, 260
  álcalis, 270
  azida, 267, 355
  beta alúmina, 596
  bomba, *Véase* bomba de iones
  borohidruro, 254
  carbonato, 265
  cloruro, 84, 90, 93, 263, 589, 591
  complejo criptando, 269
  compuestos con azufre, 267
  en biología, 765
  hidrogenocarbonato, 265, 266
  hidróxido, 261, 265
  hidruro, 262
  industria cloroalcalina, 261
  nitrato, 267
  nitruro, 267
  ozónido, 264
  peróxido, 263
  sesquicarbonato, 265
  transporte de iones, 269
soduros, 268, 269
Solganol, 763
sol-gel, 616
solubilidad, 101
solvatocromismo, 484
Solvay, proceso de, 265, 276
SOMO (orbital molecular ocupado por un electrón), 58
soportes, catálisis con, 708
sosa cáustica. *Véase* sodio, hidróxido
SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica), 190
Stille, reacción de, 692
subatómicas, partículas 3
subhalogenuros, 453
subniveles, 13
sulfuros, 396
sulfámico, ácido, 119
sulfatos, 393
sulfito oxidasa, 752
sulfitos, 393
sulfúrico, ácido 129, 380, 388, 392, 700
  disolvente no acuoso, 389
  proceso de contacto, 392
sulfuros complejos, 396, 451
sulfuroso, ácido 393
suma directa, 217
superácidos, 128, 129, 360
superconductividad, 623
superconductores de alta temperatura, 611
superconductores, 299, 611, 659
supercríticos, fluidos, 136
Superficial
  área, 694
  migración, 698
Superficiales
  ácidos 137
  plasmones 645
superficie de potencial electrostático, 192
superficie límite, 16
superficies metálicas, 698
superintercambio, 606
superredes, 655, 657
  nitruros, 657
  perovskitas, 657, 658, 660
  pozo cuántica múltiple. *Véase* pozos cuánticos
supertetraédricos, clusters, 630
supramolecular, química 661, 666
  ensamblaje supramolecular, 668
sustitución nucleofílica, 496
sustitución, reacciones de, 131
sustitucional, 81
Suzuki, reacción de, 692
  asimétrica, 693
Synroc, 617

tabla periódica, 8, 9-10, 22
tablas de caracteres, 203-204, 205
taburete de piano, compuesto de, 556
tacticidad, 704
talco, 338
talio, 287
  extracción, 289
  hidruro 308
  monohalogenuros, 310
  óxido, 311
  sulfuros, 312
  toxicidad, 290
  triyoduro, 309
Tanabe-Sugano, diagramas de, 482
tangenciales, orbitales, 302
tansmetalación, 270, 284, 313
taxol, 136
TCML, 485
T_d. *Véase* grupos cúbicos
tecnecio, 764
técnica de detención de flujos, 174
telúrico, ácido, 392
Telurio, 376, 381
  dióxido, 388
  halogenuros, 91, 101, 385
  oxoaniones, 392
  politelururos, 397
  presencia en la naturaleza, 380
  telenuros, 396
  telururo de hidrógeno, 383
  trióxido, 389, 601
temperatura de transición vítrea, 616
teorema de la pequeña ortogonalidad, 217
teoría de grupos, 196, 551
teoría EV. *Véase* enlace-valencia, teoría del
terapia por quelatación, 761
térmico, análisis, 189
término basal, 477
término molecular, símbolos 479
términos, 474
términos, símbolos, 475
termogravimétrico, análisis (TGA), 189
termoluminiscencia, 279
termoquímico, radio, 98
ternaria, fase, 87
tetraédrico, hueco, 77
tetraédricos, complejos, 466
tetragonal, distorsión, 467
tetrahidroaluminato, ion, 308
tetrahidrofurano (THF), 135, 270
tetrametiletilendiamina, 271
THF. *Véase* tetrahidrofurano
tiempo de vida, 683
tiempo de vuelo (tof), espectrómetro de masas, 186
tiobacilos, 385
tiosulfato, 120
tirosinasa, 747
titanio, 80, 763
  óxidos, 84, 87, 171, 590, 593, 605, 633
titanosilicato, 629
TMEDA. *Véase* tetrametiletilendiamina
Tolman, ángulo de cono de, 508, 534, 562
topaquinona, 744
traducción, 715
trans, 230
trans, aceptor, 726, 757
trans, efecto, 447, 502, 562
transcripción, factor de, 723, 758
transferencia de carga del metal al ligante. *Véase* TCML
transferencia de carga, 129, 483, 520
transferencia de electrones, 730, 731, 732
  Véase también oxidación; reducción

transferrina, 725
transhalogenación, 309
transición *d-d*, 479, 520
transición de transferencia de carga del ligante al metal. *Véase* transición LMCT
transición de transferencia de carga del metal al ligante. *Véase* MLCT
transición *f-f*, 578
transición permitida, 486
transición, metales de, 433
transiciones electrónicas, 645
transiciones prohibidas, 486
transportadores, 714
transposición de radicales. *Véase* coenzima B_{12}
tratamiento de aguas, 123
travertina. *Véase* calcio, carbonato
traza, elementos, 712
triángulo de van Arkel-Ketelaar. *Véase* Ketelaar, triángulo de
tricarboxílico, ciclo del ácido, 739
triclorociclohexano, 298
trifluorometilsulfónico, ácido 119
triple, enlace, 35
triprótico, ácido, 115
tritio, 240
tropilio, ligante, 543
troposfera, 404
tunelaje, 516
tungsteno, 73, 751
  carburo, 81, 337

ullmannita, 350
ultramarina, 631
ultravioleta-visible, espectroscopia, 173
ungerade, 56
unidimensionales, metales, 638
unión *p-n*, 634, 635
unitaria, celda, 72, 169
  parámetro 72
uranio, hexafluoruro 403
uranita, 573
uranoceno, 540

valencia, capa de, 23
valencia, estado de, 32
valinomicina, 269
valor *g*, 181
van Arkel, Anton, 44
van Arkel-Ketelaar, triángulo de. *Véase* Ketelaar triángulo de
van deer Waals, brecha de, 320
van deer Waals, fuerzas de, 96, 320
van der Waals, radio de, 41
vanadilo, complejos, 447
vapor químico, transporte por 620
vapor, reformación de, 243
  Véase catálisis ácido-base; zinc
  Véase también artritis; oro
  Véase también bionanocompósitos
  Véase también cluster de hierro y azufre
  Véase también fullerenos
  Véase también molibdeno
Vegard, regla de, 593
vibracional, espectroscopia, 175
vidrio flotante, 319
vidrios, 295, 334, 615
vitamina B_{12}, 750
vítreo, estado, 615
voltamperometría cíclica, 190
VSEPR, modelo, 45-48, 247, 285, 409

Wackenroder, disolución de, 394
Wacker, proceso, 689
Wade, reglas de, 300-303
Wade-Mingos-Lauher, reglas de, 558
Wadsley, defecto de, 592
Walsh, diagrama de, 67
Wilkinson, catalizador de, 685
Wurtz, acoplamiento de, 285
wurtzita, 87
  estructura, 312

X, ligante tipo 529
xenón, 97, 425
  clatratos, 249, 426
  compuestos con nitrógeno, 428
  compuestos de coordinación, 431
  fluoruros, 427
  organocompuesos, 430
  óxidos, 429
  oxofluoruro, 429
  perxenatos, 429
  xenondesborilación, 430
xenotiempo, 572

YAG, 577
yeso de París. *Véase* calcio, sulfato
yeso. *Véase* calcio, sulfato
YIG, 577
yodatos, 420
yoditos, 420
yodo, 400
  interhalógenos, 408
  ion diyodonio, 410
  óxidos, 414
  peryodato, 415, 417, 421
  policationes, 410
  poliyoduros, 401, 411
  producción, 403
YSZ, 594, 598, 599

Zachariasen, reglas de, 616
zafiro, 289, 311
Zeise, sales de, 525, 527, 579
zeolita, 601, 624, 700
zeotipo, 629
Ziegler-Natta, polimerización de catalizador, 313, 581, 703
zinc, 79, 163
  blenda, *véase* escalerita
  dedo 723
  en biología, 723, 735, 736, 737, 758, 759, 766
  hidróxido, mecanismo, 735
  óxido, 84, 603
  sulfuro, 84, 86, 635
zinc-carbonilo, mecanismo, 736
Zintl, fases de, 82
zircón estabilizado con itrio (YSZ), 594, 598, 599
ZntR, 759
zona de estabilidad, 149
zumbido de anillo, 555

α, hélice, 715. *Véase también* estructura secundaria
α-eliminación de hidruros, 569
β-eliminación de hidruros, 568
β plegada, 715 *Véase también* estructura secundaria
Δ_o, 460. *Véase* parámetro de separación del campo de los ligantes
Δ_{SP}, 467
Δ_T, 466. *Véase* parámetro de separación del campo de los ligantes
η. *Véase* hapticidad
χ. *Véase* caracteres
π, orbitales, 56
π-ácidos, 472
π-bases, 471
σ, orbitales, 55
σ. *Véase* plano especular

Relaciones útiles

A $T = 298.15$ K

$RT = 2.4790$ kJ mol^{-1} y $RT/F = 25.693$ mV

Factores de conversión

1 atm = 101.325 kPa = 760 Torr (exactamente)

1 bar = 10^5 Pa

1 eV = $1.602\,18 \times 10^{-19}$ J = 96.485 kJ mol^{-1} = 8065.5 cm^{-1}

1 cm^{-1} = 1.986×10^{-23} J = 11.96 J mol^{-1} = 0.1240 meV

1 cal = 4.184 J (exactamente)

1 D = $3.335\,64 \times 10^{-30}$ C m

1 T = 10^4 G

1 Å = 100 pm

1 M = 1 mol dm^{-3}

Datos generales y constantes fundamentales

Cantidad	Símbolo	Valor
Velocidad de la luz	c	$2.997\,925 \times 10^8$ m s^{-1}
Carga elemental	e	$1.602\,17 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = N_A e$	9.6485×10^4 C mol^{-1}
Constante de Boltzmann	k	$1.380\,65 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
		8.6173×10^{-5} eV K^{-1}
Constante de los gases	$R = N_A k$	8.314 47 J K^{-1} mol^{-1}
		$8.205\,74 \times 10^{-2}$ dm^3 atm K^{-1} mol^{-1}
Constante de Planck	h	$6.626\,07 \times 10^{-34}$ J s
	$\hbar = h/2\pi$	$1.054\,57 \times 10^{-34}$ J s
Constante de Avogadro	N_A	$6.022\,14 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Unidad de masa atómica	u	$1.660\,54 \times 10^{-27}$ kg
Masa del electrón	m_e	$9.109\,38 \times 10^{-31}$ kg
Permitividad del vacío	ε_0	$8.854\,19 \times 10^{-12}$ J^{-1} C^2 m^{-1}
	$4\pi\varepsilon_0$	$1.112\,65 \times 10^{-10}$ J^{-1} C^2 m^{-1}
Magnetón de Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,01 \times 10^{-24}$ J T^{-1}
Radio de Bohr	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\,77 \times 10^{-11}$ m
Constante de Rydberg	$R = m_e e^4/8h^3 c\varepsilon_0^2$	$1.097\,37 \times 105$ cm^{-1}

Prefijos

femto	10^{-15}
pico	10^{-12}
nano	10^{-9}
micro	10^{-6}
mili	10^{-3}
centi	10^{-2}
deci	10^{-1}
kilo	10^3
mega	10^6
giga	10^9

Letras griegas seleccionadas

α	alfa
β	beta
γ	gama
Δ, δ	delta
ε	epsilon
η	eta
θ	theta
κ	kapa
Λ, λ	lambda
μ	mu
ξ	csi
ν	nu
Π, π	pi
ρ	rho
Σ, σ	sigma
τ	tau
Φ, ϕ	phi
χ	xi
ψ	psi
Ω, ω	omega

La cuarta edición de *Química inorgánica* de Shriver & Atkins reafirma la posición de este texto como parte central en la educación de todo estudiante de química, pues ofrece mayor estimulación, más elementos y más apoyo para que los alumnos comprendan esta materia como nunca antes.

Un grupo de estudiosos de la química inorgánica se unió a Peter Atkins, con lo que se convocó a los profesores e investigadores que son la punta de lanza en sus campos de estudio. Este equipo de autores tiene la virtud de escribir un texto accesible para los estudiantes, autorizado, uniforme y actualizado en sus contenidos.

Los autores se basaron en la excelencia tanto en docencia como en investigación que los caracteriza para revisar el libro por completo. Por ello:

- Han hecho que el texto sea más accesible mediante explicaciones más amplias, el uso de un estilo de escritura menos formal y el manejo de un nivel de conocimiento químico y matemático un poco menos complejo.
- Han ampliado la cobertura de la química descriptiva de los elementos, proporcionando un marco extenso con base en el cual los alumnos pueden construir su comprensión de los temas.

No obstante, a lo largo de la revisión, los autores han tenido en cuenta el no sacrificar ni la profundidad ni el rigor de las ediciones previas.

En ese sentido, la nueva edición emula a sus predecesoras al buscar inspirar a los estudiantes.

- Contiene nuevos capítulos sobre ciencia de materiales, nanotecnología y bioquímica inorgánica, con lo cual introduce a los alumnos a los temas de vanguardia en la investigación contemporánea.
- Los ejemplos a lo largo del texto muestran la importancia de la química inorgánica en situaciones de la vida real, con lo cual alientan a los estudiantes a sumergirse por completo en el tema.

McGraw-Hill Interamericana

ISBN-13: 978-970-10-6531-0
ISBN-10: 970-10-6531-X

The McGraw-Hill Companies

Visite nuestra página WEB
www.mcgraw-hill-educacion.com